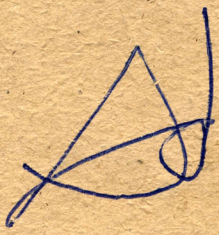
INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

rof. dr. Nicolae Calu Şef lucr. dr. Ioan Berdan
Şef lucr. dr. Ion Sandu

NDRUMAR DE LUCRĂRI PRACTICE DE CHIMIE ANORGANICĂ

(Partea a I-a)



Iaşi — 1989

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
Facultatea de Tehnologie Chimică

Prof.dr.Nicolae Calu Sef lucr.dr.Ioan Berdan

Sef lucr.dr.Ion Sandu

I N D R U M A R

D E

L U C R A R I P R A C T I C E

D E

C H I M I E A N O R G A N I C A

(P a r t e a a I-a)

Referenţii ediţiei:

Sef lucr.dr. Eugenia Saviuc

Conf.dr. Lucia Odochian

Sef lucr.dr.ing. Maria Apostolescu

Iaşi - 1988 -

Celor dragi...

INTRODUCERE

Lucrarea de faţă constituie o primă parte a îndrumarului ce se referă la bazele teoretice ale lucrărilor practice de chimie anorganică efectuate de studenţii din anii întîi de la facultăţile cu profil chimic.

Îndrumarul este structurat pe cinci capitole:

- Instrucţiuni de protecţia muncii şi metodica lucrărilor de chimie anorganică;
- Substanţe pure şi în amestec. Separarea şi purificarea lor;
- Mărimi fundamentale. Legile chimiei. Stoechiometrie;
- Sisteme disperse. Soluţii. Proprietăţile soluţiilor;
- Reacţii chimice. Reacţii cu transfer de electroni.

Conţinutul celor cinci capitole alcătuiesc un tot unitar, avînd un caracter formativ şi informativ, urmărind formarea la studenţi a unei concepţii autentice, riguros ştiinţifice despre substanţe, fenomene şi procese chimice.

Fiecare capitol cuprinde trei părţi:

- partea teoretică şi relaţiile de calcul utilizate;
- aplicaţii de calcul numeric
- lucrările practice de laborator.

Prima parte a fiecărui capitol prezintă într-o formă concisă aspectele teoretice, care întregesc problematica cursului permiţînd o profundă înţelegere a materialului care este implicat în diverse aplicaţii de calcul numeric şi în lucrările de laborator. Sînt date astfel relaţiile de calcul, mărimile fizico-chimice, legile generale şi altele.

Totodată, această parte este concepută sub forma unor complemente de chimie anorganică, ce permit o mai bună aprofundare a unor aspecte teoretice şi practice. Se prezintă aplicaţii de calcul cu un larg domeniu de dificultate.

In partea a doua se prezintă exerciţii şi probleme rezolvate sau propuse, cît şi chestionare recapitulative de tip "TEST".

In partea a treia, a fiecărui capitol sînt cuprinse o serie de lucrări practice, semnificative, în concordanţă cu programa analitică. Legat de acestea, îndrumarul prezintă aspecte de metodologia lucrărilor practice de laborator.

La paragraful "rezultate şi discuţii" al fiecărei lucrări practice se dau indicaţii asupra modului de prezentare a datelor experimentale (tabele, grafice, relaţii de calcul etc.), cît şi asupra modului de urmărire a unor aspecte fenomenologice de proces şi corelarea lor cu date comparative. Aceste probleme sînt destinate să coreleze aspectele teoretice cu metodele experimentale şi cu procedeele chimiei anorganice, contribuind la formarea deprinderilor necesare pentru activităţile de laborator din anii următori.

S-a urmărit, de asemenea, ca studenţii să se familiarizeze cu unele metode ale cercetării ştiinţifice şi multe tehnici de laborator.

In partea metodologică se subliniază modul de desfăşurare a lucrărilor practice, punîndu-se accent pe folosirea raţională a timpului de lucru, pe prelucrarea şi prezentarea rezultatelor experimentale.

Eventualele sugestii şi observaţii privind îmbunătăţirea conţinutului îndrumarului vor fi primite cu recunoştinţă.

Autorii

C U P R I N S U L

Introducere 1

Cuprinsul 3

Capotolul I. Instrucţiuni de lucru în laboratoarele de chimie anorganică. Metodica lucrărilor de laborator..... 7

1.1. Laboratorul de chimie anorganică..... 7

1.1.1. Rolul şi importanţa laboratorului..... 7

1.1.2. Instrucţiuni de organizare şi funcţionare..... 8

1.2. Măsuri de protecţia muncii, prevenirea şi stingerea incendiilor..... 11

1.2.1. Accidente ce pot surveni în laborator..... 16

1.2.1.1. Intoxicaţiile..... 16

1.2.1.2. Arsurile..... 16

1.2.1.3. Electrocutările..... 17

1.2.1.4. Traumatismele..... 17

1.2.2. Echipamentul de protecţie. Utilizare şi întreţinere 17

1.2.3. Trusa medicală..... 22

1.3. Metodica lucrărilor de laborator..... 22

1.3.1. Organizarea locului de muncă. Metodologia de lucru. 22

1.3.2. Desfăşurarea şedinţei de lucrări practice..... 24

1.3.3. Prelucrarea şi prezentarea datelor experimentale....26

1.3.4. Aprecierea exactităţii măsurătorilor..... 29

1.4. Păstrarea. depozitarea şi manipularea substanţelor..... 30

1.4.1. Păstrarea şi depozitarea substanţelor chimice..... 30

1.4.2. Manipularea substanţelor toxice şi corozive..... 31

1.4.3. Manipularea substanţelor inflamabile şi explozive.. 34

1.5. Metode şi materiale folosite în laboratorul de chimie anorganică..... 36

1.5.1. Vase şi ustensile din sticlă..... 36

1.5.2. Vase şi ustensile din ceramică..... 50

1.5.3. Materiale din metal..... 52

1.6. Procese şi operaţii în laboratorul de chimie anorganică 59

1.6.1. Incălzirea..... 59

1.6.2. Măsurarea temperaturii..... 59

1.6.3. Filtrarea..... 64

1.6.4. Decantarea şi centrifugarea..... 64

1.6.5. Distilarea..... 64
1.6.6. Cîntărirea şi măsurarea densităţilor..... 65
1.6.7. Alte operaţii..... 67
1.7. Chestionar..... 73

Capitolul II. Substanţe pure şi în amestec, ca sisteme integrale şi sumative. Separarea şi purificarea lor.... 74
2.1. Substanţe chimice..... 74
2.1.1. Compoziţia substanţelor chimice pure..... 74
2.1.2. Substanţe chimice ca sisteme integrale..... 75
2.1.3. Structura sistemelor..... 76
2.1.4. Substanţe simple şi compuse..... 77
2.1.5. Sisteme sumative de substanţe chimice..... 79
2.1.6. Substanţe pure şi proprietăţile lor..... 80
2.1.7. Purificarea substanţelor şi determinarea gradului de puritate..... 82
2.2. Lucrări de laborator..... 86
2.2.1. Recristalizarea prin concentrare..... 86
2.2.2. Recristalizarea prin răcirea soluţiei..... 88
2.2.3. Recristalizarea prin adăugare de nesolvent..... 89
2.2.4. Sublimarea..... 91
2.2.5. Distilarea..... 92
2.2.6. Deionizarea apei..... 93
2.2.7. Determinarea gradului de puritate utilizînd metode fizico-chimice..... 96
2.2.8. Determinarea gradului de puritate utilizînd metode chimice (analiza chimică)..... 98
2.3. Chestionar..... 100

Capitolul III- Mărimi fundamentale. Legile chimiei. Stoechiometria..... 102
3.1. Mărimi de bază în teoria atomo-moleculară..... 102
3.2. Legile chimiei..... 115
3.2.1. Legile ponderale..... 116
3.2.2. Aplicaţii de calcul la legile ponderale..... 126
3.2.3. Legile combinării în volume a gazelor..... 135
3.2.4. Legile gazelor ideale..... 138
3.2.5. Aplicaţii de calcul referitor la starea gazoasă 140

3.3. Lucrări de laborator..... 141
3.3.1. Determinarea masei molare la gaze..... 141
3.3.2. Determinarea echivalentului chimic prin metode volumetrice..... 143
3.3.3. Detrminarea echivalentului chimic prin metode gravimetrice..... 146
3.4. Aplicaţii numerice de calcul..... 148
Capitolul IV. Sisteme disperse. Soluţiile şi proprietăţile lor. 155
4.1. Sisteme fizico-chimice..... 155
4.2. Sisteme disperse moleculare. Soluţii..... 157
4.2.1. Fenomene care au loc la dizolvare..... 158
4.2.2. Unităţi de concentraţie..... 163
4.2.3. Transformări reciproce ale diverselor tipuri de concentraţii..... 167
4.2.3.1. Aplicaţii de calcul rezolvate..... 172
4.2.3.2. Aplicaţii de calcul propuse..... 174
4.3. Calcule privind obţinerea şi amestecarea soluţiilor 176
4.3.1. Aplicaţii de calcul rezolvate..... 179
4.3.2. Aplicaţii de calcul propuse..... 182
4.4. Proprietăţile soluţiilor..... 185
4.4.1. Tipuri de soluţii. Clasificarea lor..... 186
4.4.2. Proprietăţi aditive ale soluţiilor..... 190
4.4.2.1. Relaţii de calcul pentru parametrii fizici medii ai soluţiilor..... 190
4.4.2.2. Presiunea de vapori..... 193
4.4.2.3. Punctul de fierbere..... 194
4.4.2.4. Punctul de topire (sau de congelare)..... 195
4.4.2.5. Presiunea osmotică..... 196
4.4.3. Comportarea soluţiilor de electroliţi..... 198
4.4.3.1. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi 198
4.5. Lucrări de laborator..... 203
4.5.1. Determinarea solubilităţii şi a curbei de solubilizare..... 203
4.5.2. Determinarea apei de cristalizare..... 205
4.5.3. Determinarea conductivităţii unor soluţii de electroliţi..... 207

Capitolul V. Studiul reacţiilor chimice..... 200
5.1. Tipuri de reacţii chimice..... 211
5.2. Mecanisme de reacţie..... 214
5.3. Investigaţii teoretice şi experimentale..... 216
5.4. Reacţii de oxido-reducere..... 217
5.4.1. Electronegativitatea elementelor..... 219
5.4.2. Starea de oxidare. Metode de calcul..... 222
5.4.3. Sarcina atomică efectivă..... 226
5.4.4. Constanta de echilibru..... 232
5.4.5. Potenţialul de electrod şi forţa electromotoare..... 234.
5.4.5.1. Potenţialul superficial..... 237
5.4.5.2. Potenţialele Volta..... 237
5.4.5.3. Potenţialul electrochimic..... 240
5.4.5.4. Ecuaţia lui Nernst..... 242
5.4.6. Tipuri de electrozi sau cupluri redox.... 245
5.4.7. Utilizarea valorii potenţialului de electrod. 253
5.4.8. Stabilitatea sistemelor redox în apă.....256
5.4.9. Influenţa pH-ului..... 258
5.4.9. Exponentul redox şi rH-ul..... 259
5.5. Clase de oxidanţi şi reducători..... 261
5.6. Stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox.... 266
5.7. Lucrări de laborator..... 275
5.7.1. Influenţa pH-ului asupra reacţiilor redox. 275
5.7.2. Reacţii redox ale apei oxigenate..... 279
5.7.3. Seria activităţii metalelor..... 285
5.7.4. Realizarea unei pile electrice..... 287
ANEXE..... 290-298
BIBLIOGRAFIE..... 306

Capitolul I

INSTRUCTIUNI DE LUCRU IN LABORATOARELE DE CHIMIE ANORGANICA METODICA LUCRARIIOR DE LABORATOR

1. 1. LABORATORUL DE CHIMIE ANORGANICA

1.1.1. Rolul şi importanţa laboratorului de chimie anorganică

Experienţele sau lucrările ce se execută în laboratorul de chimie anorganică constituie o parte însemnată în studiul disciplinei ce se predă studenţilor din primii ani de studiu de la facultăţile cu profil chimic. Ele sînt destinate să coreleze aspectele teoretice cu metodele experimentale şi cu procedeele chimiei anorganice, contribuind substanţial atît la însuşirea materiei predate sau în curs de predare, cît şi la formarea deprinderilor necesare pentru activităţile de laborator din anii următori.

Deoarece în anii mici studenţii sînt foarte heterogeni ca formaţie (în multe cazuri provin din licee cu profil nechimic), rolul principal al acestui laborator este de a ajuta studenţii:

- să-şi formeze deprinderile necesare muncii de laborator şi a unui stil de muncă colectiv, prin participare egală;
- să descopere regularităţile şi principiile care unifică studiul chimiei anorganice în contextul chimiei generale şi care o fac mai usor de înţeles;
- să se deprindă cu efectuarea de observaţii îngrijite şi de măsurări cantitative în condiţii experimentale controlate;
- să se deprindă cu alcătuirea unor tabele cu date bine organizate şi prelucrarea acestor date, astfel încît să poată face deducţii şi să recunoască regularităţile care există;
- să-şi verifice spiritul de observaţie şi deducţie prin discutarea tuturor observaţiilor personale ale fiecărui student;
- să-şi cîştige încrederea în propriile forţe prin participare activă la fiecare experienţă;
- să-şi pună întrebări stimulatoare şi generatoare de noi probleme, ce îi vor ajuta să aplice principiile pe care le-au învăţat la noi situaţii.

In plus, faţă de informaţiile de bază importante, obţinute

din experienţe, se vor familiariza cu unele metode ale cercetării ştiinţifice şi multe tehnici de laborator.

1.1.2. Instrucţiuni în organizarea şi funcţionarea laboratorului de chimie anorganică

Pentru a executa în mod corect o experienţă sau o lucrare de laborator, studenţii trebuie să cunoască bine utilajele şi echipamentul de bază al laboratorului şi să se familiarizeze cu toate operaţiile din laborator.

Laboratorul de chimie anorganică este format din două sau mai multe camere, din care una este destinată operaţiilor de sinteză şi testarea proprietăţilor chimice (laboratorul de preparaţie şi de analize chimice), iar cealaltă pentru măsurători fizico-chimice. Aceste camere trebuie să fie luminoase şi să se poată aerisi uşor (să posede sistem de ventilaţie) şi să fie racordate la toate tipurile de utilităţi necesare (apă curentă, curent electric, gaz metan, aer comprimat, vacuum etc.).

In ambele încăperi va exista una sau mai multe nişe sau boxe cu ventilaţie şi cu utilităţi proprii.

De asemeni, va exista o boxă sau o cameră,cu intrare separată sau prin laboratorul chimic, pentru depozitarea materielelor şi a reactivilor.

In funcţie de mijloacele existente, laboratoarele sînt utilate cu mese speciale de laborator sau cu mese obişnuite. In cazul meselor speciale, cu sertare şi dulapuri, acestea sînt prevăzute cu apă curentă şi sistem de canalizare (chiuvete din gresie, faianţă sau din fontă emailată), robinte cu gaz metan, aer şi vacuum, prize de curent cu capac şi pentru împământare (plasate la loc vizibil) etc.

In ambele cazuri mesele vor fi acoperite fie cu plăci de faianţă, fie cu material plastic (covor din PVC, care este uşor lavabil şi neatacat de majoritatea substanţelor). Indiferent de pardoseala camerei (dar în special cînd este parchet), aceasta este acoperită cu un covor din PVC.

In cazurile meselor acoperite cu covor din PVC, sub becul de gaz metan va exista un pătrat de carton din azbest cu grosimea de 5 - 6 mm şi latura de 400 mm.

In afara meselor , în laborator vor exista unul sau mai multe dulapuri cu încuietoare pentru păstrarea substanţelor şi a soluţiilor. Acizii concentraţi şi substanţele volatile vor fi păstra-

te separat, accesul studenţilor la ele va fi supravegheat.

Fiecare masă de laborator este prevăzută cu suporturi şi stative pentru sticle cu reactivi, borcane cu apă distilată, precum şi cu grilaje bine fixate pentru prinderea instalaţiilor. La fiecare masă există două sau mai multe scaune cu şurub central pentru reglarea înălţimii.

Lîngă fiecare nişă, la loc vizibil, în cuiere speciale se vor găsi unul sau mai multe extinctoare cu spumă, trusa medicală de laborator şi măştile de gaze, iar jos lada cu nisip.

De asemenea, laboratorul dispune de un cuier situat în anticamera de la intrare sau lîngă uşă, unde studenţii îşi vor lăsa îmbrăcămintea suplimentară.

In laborator studenţii vor intra echipaţi cu: halatul de protecţie, caietul de laborator (referatul), manualul de lucrări practice, cursul şi alte note bibliografice.

Fiecare student va avea locul său de lucru (fixat de la prima şedinţă de lucrări) pe care trebuie să şi-l întreţină în permanentă ordine şi curăţenie.

La începutul fiecărui semestru toţi studenţii vor participa la instructajul de protecţia muncii (PM) şi paza contra incendiilor (PSI) efectuat de cadrul didactic care răspunde de efectuarea orelor de laborator şi asistat de responsabilul cu PM şi PSI din catedră. După efectuarea instructajului de PM şi PSI se vor verifica cunoştinţele însuşite de către studenţi. Dacă regulile impuse în desfăşurarea lucrărilor de laborator sînt bine cunoscute de către toţi studenţii, aceştia vor semna pe un tabel(ataşat unui proces-verbal semnat de cadrul didactic îndrumător şi de responsabilul cu PM şi PSI), obligîndu-se prin acesta să respecte instrucţiunile de lucru în laborator şi măsurile de PM şi PSI necesare în desfăşurarea normală a orelor de laborator.

Nici un student nu va fi admis la lucrări de laborator dacă nu a participat la instructajul privind normele de PM şi PSI în conformitate cu instrucţiunile şi ordinele Ministerului Muncii, Ministerului Sănătăţii şi Ministerului Industriei Chimice(art. 4 din Legea 5/1965 şi ordinele Minist. Muncii nr. 14 şi 34 din 1975 şi a Minist. Sănătăţii nr. 31 şi 60 din 1975) cuprinse în lucrarea "Norme republicane de protecţia muncii şi paza şi stingerea incendiilor" editat de Ministerul Muncii, Ministerul Sănătăţii şi Ministerul Industriei Chimice, Bucureşti, 1975 [1 - 4].

Studentul este obligat să folosească numai aparatura şi ustensilele de la locul său de lucru şi numai în cazurile indicate îi este permis de a se deplasa la alte locuri speciale de lucru (nişe, boxe, masa de preparare etc.).

Efectuarea lucrărilor practice se face numai cu aparatura în perfectă stare de funcţionare şi cu vase perfect curate. Folosirea oricăror sticle sau borcane cu reactivi se va face numai după ce s-a citit cu atenţie eticheta de pe aceasta. Studentul care manipulează chimicale periculoase, (acizi şi baze concentrate) va purta ochelari de protecţie sau lentile şi mănuşi din cauciuc sau chirurgicale.

In efectuarea lucrărilor de laborator se interzice:

- efectuarea de experienţe neautorizate;
- efectuarea unor improvizaţii sau modificarea experienţelor fără încuviinţarea cadrului didactic conducător;
- utilizarea eprubetelor, paharelor sau a altor vase din sticlă fisurate, ciobite sau necorespunzătoare;
- schimbarea dopurilor sau a pipetelor de la sticlele şi borcanele de reactivi, sau aşezarea lor pe masă;
- aglomerarea obiectelor cu care se lucrează la locul de muncă. După folosirea sticlelor şi borcanelor de reactivi acestea trebuie aşezate la locul lor în stativ sau pe suport;
- fumatul sau intrarea cu ţigara aprinsă în laborator;
- alergarea sau plimbarea de la o masă la alta;
- sustragerea de reactivi şi sticlărie sau a altor ustensile.

In pauze studenţii vor părăsi laboratorul în ordine şi vor merge pe hol. In laborator vor rămîne doar studenţii de serviciu care vor supraveghea instalaţiile şi aparatele aflate în funcţionare. La nevoie se vor deschide geamurile pentru aerisire.

Pe hol se poate fuma la locul indicat, iar mucurile de ţigări şi chibriturile se depun în cutiile cu nisip destinate special. Nu se aleargă pe holuri şi nici nu se părăseşte incinta facultăţii în perioada pauzelor. Staţionarea pe holuri se face fără a se sprijini de pereţi, pervazul ferestrelor, calorifere, panouri şi de alte stative sau vitrine.

Fiecare student trebuie să lucreze cu mare atenţie pentru a asigura un consum economic de gaz metan, apă, electricitate şi reactivi spre a se evita orice risipă. Toate substanţele scumpe (deficitare) se recuperează prin colectare într-un vas urmînd a

fi valorificate.

La terminarea lucrărilor fiecare student va preda în ordine locul de muncă studentului de serviciu sau laborantului cu inventarul său şi nu va părăsi laboratorul pînă nu se va spăla pe mîini.

După ce studenţii au părăsit laboratorul (la terminarea lucrărilor) laborantul şi studentul de serviciu vor verifica:

- dacă sînt închise conductele de gaz metan (culoarea galbenă), aer sub presiune (culoarea albastru închis) şi de vacuum (culoarea albastru deschis) şi robinetele de apă;
- dacă sînt stinse becurile de gaz, de lumină electrică (din laborator, nişă sau boxe), predum şi alte aparate alimentate cu energie electrică, cu gaz metan sau cu abur;
- dacă s-a întrerupt alimentarea cu apă la instalaţiile cu răcire (refrigerente) sau termostatare (termostate);
- dacă ventilaţia este în bună stare de funcţionare iar în cazul în care nu s-a lucrat cu substanţe deosebit de toxice, dacă a fost oprită;
- dacă sînt închise bine buteliile cu gaze;

şi vor efectua:

- distrugerea reziduurilor şi resturilor periculoase;
- depozitarea sticlăriei şi substanţelor chimice în dulapurile special amenajate. Nu se indică lăsarea acestora pe mesele de lucru, mai ales atunci cînd cu grupele care urmează se execută alte tipuri de lucrări.

La părăsirea laboratorului, laborantul şi cadrul didactic conductor vor încuia magazia şi dulapurile cu sticlărie şi reactivi, ferestrele şi uşa laboratorului.

1.2. MASURI DE PROTECTIA MUNCII(PM) SI PAZA SI STINGEREA INCENDIILOR(PSI)

In mod inerent, chimia experimentală este periculoasă; multe experienţe pot deveni adevărate pericole dacă studentul nu este conştient de natura materialelor utilizate şi nu este atent cînd execută manipulări cu aceste materiale. Cea mai bună cale de evitare a accidentelor este o experienţă bine pregătită şi o masă de laborator îngrijită şi bine organizată.

Starea fizică bună a studentului este prima grijă a cadrului didactic conducător. Studenţii care efectuează lucrări prac-

tice în laboratorul de chimie anorganică sînt obligaţi să cunoască:

- regulamentul de funcţionare a laboratorului;
- măsurile privind protecţia muncii (PM) şi paza şi stingerea incendiilor (PSI);
- lucrările pe care urmează să le efectueze; cunoscînd toate indicaţiile din MANUAL şi aspectele legate de lucrări din CURS, încă înainte de a intra în laborator;
- modul de funcţionare al instalaţiilor sau al aparatelor şi natura substanţelor cu care se vor executa lucrările;

De asemenea, sînt obligaţi să urmeze întocmai toate instrucţiunile explicite şi implicite în mod inteligent, notînd cu grijă toate precauţiile. In acest sens, la efectuarea lucrărilor, se vor respecta cu stricteţe următoarele observaţii:

1 - Nu se va gusta niciodată o substanţă chimică sau o soluţie (de cele mai multe ori substanţele din vase deschise, pahare sau resturile nu sînt etichetate - decelarea nu se va face prin gustare -). Nu se vor utiliza niciodată vasele de laborator pentru băut şi mîncat.

2 - In cazul cînd se răstoarnă sau se stropeşte cu substanţe chimice locul se va curăţa imediat în felul următor:

a. Dacă un acid cade pe îmbrăcăminte - se clăteşte cît se poate mai eficient cu apă; apoi se neutralizează cu o soluţie de dicarbonat de sodiu.

b. Dacă o bază cade pe îmbrăcăminte - se clăteşte cît mai eficient posibil cu apă; apoi se neutralizează cu o soluţie de acid acetic diluat.

c. Dacă se stropeşte îmbrăcămintea cu soluţii colorate de substanţe oxidante ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, I_2 etc.) sau de reducători (nicotină, anilină, metil-hidroxichinona, acetat de plumb, sulfuri de metale tranziţionale etc.) se umectează locul cu apă; apoi se freacă cu cristale de substanţe reducătoare incolore (acid oxalic, tiosulfat, sulfit etc.), respectiv cu substanţe slab oxidante incolore (hipoclorit de sodiu, clorură de var, apă oxigenată diluată, soluţie de $KMnO_4$-2 % etc; după care se spală locul cu apă călduţă prin tamponare. Utilizarea halatelor lungi, cu nasturi de strîngere la mineci şi la guler, conferă o protecţie eficientă pentru protejarea hainelor.

La fel se procedează şi în cazul vărsării de soluţii corozi-

ve pe mese, pardoselă, mănuşi sau măşti.

In cazul stropirii sau contactului cu soluţii corozive a corpului (mîini, faţă sau gît) se procedează astfel:

a. Dacă soluţia este a unui acid tare (în afară de acidul sulfuric concentrat, care mai întîi se şterge repede cu batistă sau cîrpă curată şi apoi se spală cît mai eficient cu apă), locul atins se spală bine cu apă, după care se neutralizează repede cu o soluţie 3 % $NaHCO_3$ sau 2 % NH_4OH prin tamponare apoi se clăteşte locul cu apă curată, soluţie de rivanol, ceai de muşeţel sau soluţie de romanzulan.

b. Dacă soluţia este a unei baze tari, sub jet de apă se spală bine locul marcat, apoi se neutralizează prin tamponare cu oţsoluţie 3 % acid boric sau 3 - 5 % acid acetic, după dispariţia senzaţiei de saponificare (lunecos) se clăteşte cu apă curată, soluţie de rivanol sau romanzulan.

3 - Să se citească cu atenţie etichetele de pe sticle şi borcane de laborator. Trebuie să se ştie precis ce substanţă chimică este necesară şi dacă este vorba de o soluţie, de ce concentraţie anume. Confundarea din greşeală a anumitor soluţii care se amestecă poate duce la consecinţe grave.

4 - Volumele determinate de lichide se măsoară adesea cu pipetele. In lipsa parei de cauciuc, pipeta se umple în general prin aspiraţie cu gura. Nu este permisă pipetarea cu gura a soluţiilor sau a altor lichide corozive sau toxice; se va folosi para de cauciuc sau cilindrul gradat. In cazul aspirării în gură se elimină repede soluţia şi se clăteşte cu multă apă cît mai eficient, după care se neutralizează cu o soluţie de 3% $NaHCO_3$ în cazul acizilor sau cu o soluţie de acid acetic 3% în cazul bazelor, prin spălări repetate. Dacă s-a ingerat o cantitate cît de mică de soluţie corozivă sau alt lichid toxic, accidentatul se transportă de urgenţă la spital concomitent cu ingerarea de multe lichide care să conţină după caz $NaHCO_3$, NaCl, CH_3COOH, cărbune etc şi se provoacă voma. Accidentatul se ţine treaz tot timpul şi fără a se provoca panică în jurul său.

5. Pentru reacţii care degajă aerosoli sau vapori toxici se vor folosi hote sau experienţele respective vor fi efectuate în nişe.

6. Cînd se introduc tuburi de sticlă în dopuri perforate sau în tuburi de cauciuc, trebuie protejate mîinile prin înfăşurarea tubului într-o cîrpă şi trebuie să se ţină într-un punct cît

mai apropiat de capătul care trebuie introdus; de asemenea, se va folosi şi un lubrifiant (apă, apă cu săpun, vaselină etc.) pentru a uşura introducerea.

7. Cînd vreţi să mirosiţi o substanţă, nu duceţi nasul direct deasupra vasului. Aduceţi o mică cantitate de vapori spre voi printr-o mişcare circulară a mîinii deasupra vasului, fig. 1.

8. Sticla ferbinte se răceşte într-un timp mai îndelungat. Amintiţi-vă că sticla ferbinte arată la fel ca sticla rece. Arsurile pieliı se udă cu apă rece.

9. Un foc mic se înăbuşă cu o cîrpă. Asiguraţi-vă că ştiţi cu precizie locul unde se găseşte extinctorul în laborator - pentru focuri mai mari -.

Fig. 1. Decelarea substanţelor după miros.

10. Raportaţi cadrului didactic orice accident, chiar şi o rănire uşoară. El decide dacă trebuie aplicat sau continuat cu vreun tratament.

11. Tot timpul în laborator purtaţi halatul de protecţie, iar în buzunar să aveţi o cîrpă de laborator curată. Studentele cu părul lung lăsat liber, în laborator îl va purta coc sau legat sub o basma.

12. Aruncaţi toate sticlele şi hîrtiile care nu vă mai folosesc într-un borcan cu resturi sau într-un coş metalic pentru hirtii. La coş nu aruncaţi niciodată beţe de chibrituri sau hîrtii aprinse; mai întîi stingeţile în apă. Nu aruncaţi hîrtie de filtru sau solide insolubile în chiuvetă.

13. Substanţele nefolosite nu se pun înapoi în borcan sau sticle. Nu se introduce nici un obiect în sticlele cu reactivi, cu excepţia pipetei cu care este eventual echipată sticla, iar pentru substanţele solide se utilizează numai spatula din sticlă sau mase plastice.

14. Este interzis fumatul în laborator sau aprinderea nejustificată a chibriturilor sau a altor surse de foc.

15. Sînt interzise joaca şi glumele, laboratorul fiind un loc pentru lucruri serioase. Nu se admit întîrzieri şi este interzisă pără-

sirea laboratorului fără încuviinţarea cadrului didactic conducător.

16. Nu se scot scaune, vase sau alte ustensile din laborator.

17. Nu se admite introducerea în timpul lucrului a capului în nişă fără masca aplicată corect pe figură.

13. Eprubeta în care se încălzeşte un lichid trebuie ţinută cu deschizătura într-o parte şi nu spre manipulant sau alte persoane, pentru a evita stropirea în cazul încălzirii neuniforme şi bruşce.

19. La aprinderea becului de gaz, deschiderea robinetului sau a canelei se face treptat, cu atenţie; în prealabil, se aduce flacăra la gura becului, apoi se deschide gazul. Dacă becul se aprinde în interior, gazul se închide imediat. Poziţia INCHIS la canaaua de gaz metan este indicată de poziţia perpendiculară pe ţeavă (pe direcţia de curgere a fluidului) a canalului crestat în capul butucului de închidere.

20. Recipienţii cu substanţe chimice nu se duc de dop sau capac (chiar dacă sînt înfiletate), ci se cuprind cu toată mîna şi cu eticheta în podul palmei (pentru capacităţi de pînă la 1000 g) sau cu o mînă de gît şi cu cealaltă sub bază pentru capacităţi mai mari de 1000 g.

21. In cazul aprinderii unui lichid inflamabil (la spargerea instalaţiei etc.) trebuie să se procedeze cu linişte, fără panică, executîndu-se următoarele în ordine, astfel:

- se stinge becul;
- se acoperă flacăra cu o pătură udă, cu nisip etc.;
- în paralel cu operaţiile de stingere se scot toate vasele cu substanţe inflamabile din laborator;
- dacă totuşi nu se stinge, se cheamă pompierii, anunţîndu-se de la început ce substanţe anume au luat foc;
- cînd în experiment se utilizează energie electrică, se va întrerupe curentul electric înainte de a porni stingerea.

22. Dacă se aprinde îmbrăcămintea sau părul:

- să nu se alerge;
- se va înfăşura accidentatul cu o pătură, cerşaf, halat, pîslă etc.;
- va intra sub duş sau se va uda din cap spre picioare cu apă;
- în cazul arsurilor grave accidentatul se transportă de

urgenţă la spital.

23. Substanţele care se păstrează în mediu inert (dicloracetilena, acetilurile de calciu, cupru şi argint etc), sub petrol (metalele alcaline) sau sub apă (fosforul alb) se vor manipula cu grijă, iar în lucru se vor lua cantităţi foarte mici de ordinul miligramelor. Bucăţile rămase după tăiere şi dozare vor fi introdu-se înapoi în recipientul lor imediat; nu se vor arunca sau păstra în aer.

1.2.1. Accidente ce pot surveni în laboratorul de chimie anorganică

Principalele tipuri de accidente care se pot produse în laboratorul de chimie anorganică sînt accidente de natură chimică termică, electrică şi mecanică. Dintre acestea cele mai frecvente sînt cele chimice, provocate în special de reactivi manipulaţi cu neatenţie, de exploziile unor vase de reacţie, prin stropirea în timpul încălzirii sau desfăşurării unor reacţii, de emanaţiile de gaze sau aerosoli din reacţie, care nu sînt efectuate în nişă sau datorită avariilor ce se produc accidental la aparatura etanşă, la corectarea etanşeităţii aparaturii sau la înlocuiri de piese din instalaţia.

După natura lor, accidentele se pot clasifica în următoarele grupe: intoxicaţiile, arsurile, electrocutările şi traumatismele.

1.2.1.1. Intoxicaţiile pot surveni prin ingerare, inhalare şi prin absorbţie la nivelul pielii sau prin diverse plăgi deschise. După scoaterea urgentă a accidentatului din zonă la aer curat, acesta se menţine treaz, i-se dă să bea multe lichide, se produce voma, iar în cazul pierderii cunoştinţei se face respiraţia artificială şi se transportă rapid la spital.

1.2.1.2. Arsurile pot fi chimice (cînd sînt provocate de substanţe corozive: acizi, baze, oxidanţi - aflate în diferite stări de agregare) sau fizice (cînd sînt provocate de flame sau flăcări deschise, scurt-circuite, gaze, lichide sau obiecte fierbinţi etc.).

In funcţie de gravitatea arsurii (puterea de penetrare) acestea pot fi de grad I, II, şi III.

Nu se va pune niciodată pe arsură apă rece, ci glicerină pură, un unguent (jecolan, jecozinc, neopreol, ultralan etc.),

care va împiedica formarea băşicilor şi întimpină durerile. La arsurile uşoare şocul termic se poate elimina prin aplicarea rapidă a unei comprese de apă cu sare de bucătărie (în cazul în care nu există riscul apariţiei băşicilor) timp de 1 - 3 minute, după care sub jet de apă se spală apoi se usucă la aer comprimat şi se aplică unguente. In cazul arsurilor grave, cu băşici mari, sparte sau exfoliate nu se indică aplicarea unguentelor pe plaga deschisă şi nici a apei, ci se va pudra cu sulfamide sau antibiotice, iar pansarea se va efectua numai cu pansamente şi feşe sterile şi nu cu vată. In toate cazurile accidentatul se va transporta la spital.

1.2.1.3. Electrocutările survin datorită folosirii aparatelor de încălzit electrice defecte, cu ştechere sparte, cordonul dezizolat, prize defecte, arse, cu contacte ruginite sau la introducerea în priză cu mîna udă sau cu ştecherul udat accidental.

In laboratorul de chimie anorganică se folosesc un număr restrîns de aparate de încălzit (plite electrice, reşouri, băi cu apă şi nisip etc.) Energia electrică se foloseşte mai mult la alimentarea aparaturii electronice destinate diverselor măsurători fizico - structurale, care posedă un grad ridicat de protecţie contra electrocutărilor în timpul funcţionării.

In cazul electrocutării accidentatul se scoate din zonă prin smulgere de haine, păr sau cu ajutorul unor materiale izolatoare. Se îngroapă în pămînt, i-se deschide gura şi se prinde limba pentru a nu se sufoca şi iese face respiraţia artificială prin stringerea şi desfacerea braţelor.

1.2.1.4. Traumatismele apar de obicei datorită căderilor prin alunecare (în zona chiuvetei cînd pardoseala este umedă). In laborator pot surveni luxaţii la picioare şi mîini, precum şi fracturi. In toate cazurile, i-se imobilizează braţul sau piciorul accidentatului cu ajutorul a două lopăţele, iar în cazul fracturii deschise se aplică un garou. Accidentatul se transportă de urgenţă la spital.

1.2.2. Echipamentul de protecţie, utilizare şi întreţinere

Pentru protecţia personală a studentului se foloseşte halatul sau şorţul de protecţie, de culoare alb, albastră sau crem,

boneta, ochelarii sau lentilele de protecţie, mănuşile de protecţie şi masca de gaze.

1.2.2.1. Halatul, boneta, şorţul şi combinezonul

Pentru laboratorul de chimie anorganică se pot utiliza halate şi bonete din pînză albă sau albastră tip 1 pentru studente (STAS 7023-74) şi tip 2 pentru studenţi (STAS 4438-74) închise în faţă cu 7 nasturi (pînă la rever) iar mînecile terminate printr-o butonieră încheiate cu nasturi sau strînse cu elastic.

Se recomandă utilizarea halatelor pe talie (nici prea largi, nici prea strîmte) şi ca lungime cu 10 - 20 cm mai jos de genunchi. Fetele în loc de bonetă pot purta un batic din pînză.

La manipularea substanţelor corozive şi în cazul reacţiilor puternic efervescente se indică purtarea şorţului de cauciuc cu pieptar (STAS 3030-74) tip B pentru acizi şi baze concentrate.

Cînd se lucrează în medii puternic corozive formate din aerosoli şi pulberi se indică folosirea combinezonului din pînză albă sau albastră (STAS 2362-74), cauciucat.

Atît halatul cît şi boneta se va păstra tot timpul curate, fără defecte, iar în timpul lucrului se va încheia la toţi nasturii.

1.2.2.2. Ochelarii şi lentilele de protecţie

Pentru apărarea regiunii ochilor contra accidentelor care s-ar putea ivi în timpul lucrului în laborator se utilizează ochelarii şi lentilele de protecţie (STAS 6687-73) care se află în dotarea laboratorului.

1.2.2.3. Mănuşile de protecţie

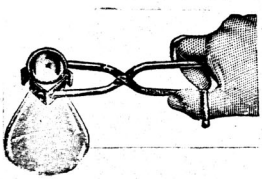
Pentru protejarea mîinilor împotriva substanţelor corozive şi toxice se utilizează mănuşile din cauciuc - de tip chirurgical (STAS 3311-66), care se mulează bine pe mîini şi sînt foarte comode în lucru sau mănuşile - de tip electroizolante (STAS 7761-75).

Acestea trebuiesc ferite de acizi, baze, uleiuri, solvenţi etc. care duc la degradarea lor.

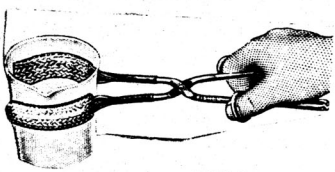
După utilizare se indică spălarea cu apă călduţă şi săpun, ştergere în poziţie introdusă pe mîini, apoi scoaterea şi pudurarea lor cu talc la interior şi exterior. Se vor păstra în spaţii întunecoase, ferite de lumină şi surse de căldură.

a. -

b. -



b. -



c.1. c.2.

Fig. 2. Repere din echipamentul de protecţie

a. Ochelarii de protecţie. b. Mănuşile de protecţie şi c. halatul de protecţie(1. pentru dame şi 2 pentru bărbaţi)

1.2.2.4. Masca de gaze

Masca contra gazelor este destinată pentru protecţia căilor respiratorii, feţei şi ochilor împotriva substanţelor toxice şi corozive. In laborator se utilizează masca model 74 OM, fig. 3.

1.2.2.4.1. Părţile componente a măştii de gaze sînt:

- masca exterioară cu anexele (A);
- cartuşul filtrant (B);
- sacul port mască.

a. Masca exterioară este executată din cauciuc rezistent la acţiunea substanţelor corozive. Are o formă anatomică ce permite mularea şi etanşarea perfectă pe cap. Pe ea se găsesc montate: masca interioară, blocul supapei de inspiraţie (6), blocul supapei de expiraţie (4), vizoarele (5), cataramele (2) şi cordoanele de fixare, cordeaua de purtare (3).

b. Cartuşul filtrant se compune dintr-o carcasă metalică, avînd la partea superioară un gît filetat, ce permite racordarea la masca exterioară. Este prevăzut cu nervuri pentru mărirea rezistenţei la şocuri (izbituri).

Inchiderea etanşă a cartuşului se face printr-un capac filetat, prevăzut în interior cu o rondea de cauciuc. Fundul cartuşului este prevăzut cu un orificiu circular prin care se face admisia aerului de inspiraţie, orificiu ce poate fi astupat cu un dop din cauciuc.

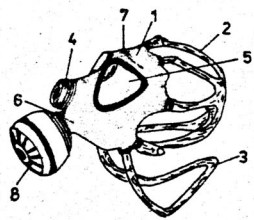


Fig. 3. Masca contra gazelor OM model 74 (aspectul exterior): A-masca exterioara, B-cartuşul filtrant, 1. corpul măştii, 2. cordoanele de fixare, 3. cordeaua de purtare, 4. blocul supapei de expiraţie, 5. vizor, 6. blocul supapei de inspiraţie

Cartuşul filtrant conţine un material absorbant, capabil să reţină toate substanţele toxice fie în fază gazoasă fie sub formă de aerosoli sau ceţuri.

c. Sacul port mască, este confecţionat din masă plastică pe suport textil şi constituie ambalajul subansamblelor ce alcătuiesc masca contra gazelor. In interiorul său are trei compartimente: unul în faţă, destinat măştii exterioare, unul în spate-stînga, pentru cartuşul filtrant şi ultimul, în spate-dreapta în care se introduce trusa sanitară de laborator.

1.2.2.4.2. Asamblarea măştii

Inainte de asamblare, se execută obligatoriu controlul vizual, Se controlează integritatea măştii exterioare şi interioare a vizoarelor, starea supapelor, existenţa garniturii de cauciuc la racordul cu cartuşul filtrant, starea cordoanelor de fixare şi a celei de purtare, integritatea cartuşului filtrant etc.

Pentru asamblare se înfileteză pînă la refuz cartuşul filtrant direct la blocul supapei de inspiraţie sau prin intermediul tubului gonflabil de legătură (confecţionat din cauciuc pînzat), după ce s-a scos dopul din cauciuc şi capacul filetat.

1.2.2.4.3. Verificarea etanşietăţii măştii

Pentru verificarea etanşietăţii măştii se pune masca pe figură, se astupă cartuşul filtrant cu dopul de cauciuc şi se inspiră puternic. Masca exterioară trebuie să se lipească de obraji şi să nu se simtă intrarea aerului în mască. In caz contrar se verifică starea măştii pe părţi .

1.2.2.4.4. Reguli de păstrare

Masca de gaze oferă o protecţie sigură dacă este păstrată corect şi menţinută în bună stare. In acest scop, se vor respecta următoarele reguli:

- să fie închisă ermetic, mai întîi într-o pungă de polietilenă, apoi în sacul port mască;
- să fie ferită de lovituri;
- să fie păstrată la loc uscat, departe de surse de căldură.

1.2.2.4.5. Incidente pe timpul folosiri măştii contra gazelor

Este posibil ca pe timpul folosirii măştii să se producă unele incidente (defecţiuni) care o pot scoate din funcţiune parţial sau total. Acestea se pot remedia astfel:

- la ruperea unei cordele din sistemul de fixare, masca se ţine presată pe faţă cu mîna;
- cînd masca exterioară, tubul gonflabil sau cartuşul filtrant prezintă fisuri, acestea se acoperă cu pînză umezită în apă;
- cînd cartuşul este înfundat, se utilizează în locul lui o batistă sau altă cîrpă umezită în apă;
- dacă masca este ruptă sau vizoarele sparte, se foloseşte numai cartuşul filtrant, introducîndu-l direct în gură, iar cu

celaltă mînă se strîng nările, pentru ca respiraţia să se facă numai pe gură.

In toate aceste situaţii purtătorul va părăsi cît mai urgent posibil laboratorul sau locul cu atmosfera viciată.

1.2.3. Trusa medicală de laborator

Laboratorul de chimie anorganică este dotat cu o trusă adecvată, de prim ajutor, care de obicei se află pe peretele vecin cu nişa (la loc vizibil) şi în imediata apropiere a unei chiuvete.

Trusa de prim ajutor conţine:

- fiole sau sticluţe cu următoarele soluţii: $NaHCO_3$ 3%, CH_3COOH 3 %, H_3BO_3 3 %, H_2O_2 3 %, alcool iodat, spirt medicinal;
- flacoane cu următoarele tipuri de pastile: lizadon, cărbune animal, pansamente gastrice, algocalmin etc.
- vată hidrofilă, pansamente, feşe, leucoplast etc.;
- tuburi cu următoarele unguente: neopreol, jecolan, jecozinc, ultralan, tetraciclină etc.

1.3. METODICA LUCRARILOR DE LABORATOR

Pentru ca în laborator să existe armonie şi lucrările să decurgă în mod normal, în activitatea de laborator trebuie să se ţină seama de anumite reguli de ordine interioară, şi anume regulile şi observaţiile legate de organizarea locului de muncă şi aplicarea metodologiei de lucru; de păstrarea, depozitarea şi manipularea substanţelor chimice şi a tuturor ustensilelor, aparatelor şi a altor materiale, precum şi de distrugerea reziduurilor şi resturilor de materiale rezultate în procesul elaborării lucrărilor de laborator.

1.3.1. Organizarea locului de muncă şi aplicarea metodologiei de lucru în laboratorul de chimie anorganică

In munca de laborator, o deosebită atenţie se va acorda organizării locului de muncă. Mesele de laborator trebuie folosite numai pentru operaţii care nu produc degajări de substanţe nocive.

Lucrările cu substanţe corozive, încălzirea produselor toxice şi reacţiile cu efervescenţă, care se realizează în vase deschise, trebuie executate exclusiv sub nişă, al cărui tiraj trebuie controlat în prealabil, pentru a corespunde gradului admis de toxici-

tate a substanţelor cu care se lucrează. In cazul cînd se lucrează cu gaze sau vapori toxici în instalaţii închise, nu se va începe lucrul pînă nu se va asigura etanşietatea instalaţiei, chiar dacă se lucrează sub nişă.

La nişele în care sînt montate instalaţii cuprinzînd substanţe deosebit de toxice, se va asigura ventilarea acestora şi pe timpul nopţii. De asemenea, substanţele toxice care rămîn ca exces din reacţie (la capătul instalaţiei) se vor neutraliza sau capta.

La sfîrşitul fiecărei şedinţe de lucrări, pe mesele de lucru nu trebuie să rămînă reactivi sau vase. Pe mese vor rămîne doar aparatele care vor funcţiona şi la şedinţele următoare. Nu trebuie să se păstreze în timpul lucrului pe mesele de lucru sau de preparaţie, vase, sticle, cutii cu diferite substanţe neutilizate la lucrarea respectivă. Lucrările se vor executa numai în vase perfect curate şi care după terminarea experienţei vor fi demontate din instalaţie şi spălate imediat de studentul de serviciu. Spălarea lor nu se va face cu nisip, deoarece acesta zgîrîe sticla micşorîndu-i rezistenţa în special la încălzire (plesneşte uşor).

La primirea şi folosirea substanţelor în experienţe, mai întîi se va citi cu atenţie eticheta.

Sticlele cu reactivi de pe masă sau platforma de alimentare nu se vor muta sau lua la mesele de lucru.

Reactivii se scot din recipienţii de stocare într-o cantitate nu prea mare, fără a se impurifica. Din butelia sau recipientul de stocare se va lua cantitatea minimă de reactiv necesar. Lichidele trebuie păstrate în eprubete, sticle sau în pahare curate; substanţele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în fiole de cîntărire, care se vor eticheta adecvat. Pentru manipularea substanţelor solide se va folosi o spatulă curată. Nu se va introduce niciodată o pipetă într-o sticlă de stocat reactivi. Se va transvaza din soluţia respectivă o cantitate minimă de reactiv într-un pahar curat, de unde se va pipeta. Nu se vor pune sau turna înapoi niciodată în butelia sau recipientul (vasul) de stocare substanţele rămase neutilizate.

Cînd se umblă la buteliile de stocare, dopurile sau capacele lor se vor păstra curate şi se pun la loc după utilizare. Nu se vor stoca niciodată rezidurile sau deşeurile de materiale deosebit de periculoase, ci se vor distruge fără întîrziere. Substanţele volatile inutilizabile se vor arunca pe un teren deschis şi în nici un caz la canalul chimic. Restul de substanţe otrăvi-

toare, explozive etc. vor fi distruse prin ardere într-un loc rezervat în acest scop şi nu între gunoaiele menajere, unde pot da naştere la accidente. Se interzice lucrul la instalaţii care nu sînt dotate cu aparate de măsură şi control, de calitate şi precizie corespunzătoare.

Se va evita pe cît posibil în toate împrejurările contactul cu compuşii care acţionează ca narcotici (de ex. N_2O) şi care au acţiune toxică puternică asupra sistemului nervos. De asemenea, se va evita contactul direct al pielii cu acizii concentraţi, bazele tari şi alte substanţe corozive, care se vor manipula cu atenţie. In cazul cînd lucrarea permite, se indică lucrul cu soluţii diluate a acestora.

1.3.2. Desfăşurarea şedinţei de lucrări practice

Considerăm că este util să introducem în acest manual şi unele indicaţii metodologice pentru studiul prealabil al materialului din manual, indicaţii prin care urmărim să îndreptăm atenţia studenţilor asupra noţiunilor pe care trebuie neapărat să şi le însuşească pentru a executa în bune condiţii lucrările practice de laborator. De asemenea, am socotit necesară, ca o completare a manualului, introducerea unui material teoretic şi descriptiv, care să cuprindă relaţii de calcul şi exemple de rezolvare. Aceasta s-a făcut cu scopul de a sublinia părţile deosebit de importante ale cursului şi care, în acelaşi timp, sînt mai greu de înţeles şi asimilat de către studenţi.

Executarea independentă a lucrărilor practice de laborator de către studenţi este posibilă numai după ce aceştia şi-au însuşit temeinic partea teoretică, adică materialul cuprins în curs şi l-au rezumat, după ce au răspuns la întrebările conţinute în exerciţii şi probleme şi şi-au lămurit descrierea lucrării pe care urmează să o execute. In acest sens, la fiecare lucrare se dă materialul care trebuie studiat după curs şi o scurtă introducere, care cuprinde materialul teoretic structurat pe relaţii de calcul şi metode de rezolvare a problemelor tipice, precum şi tehnica executării anumitor operaţii. Această parte teoretică nu poate în nici un caz să înlocuiască cursul, ea reprezintă, ca volum, minimum necesar pentru executarea conştientă a lucrărilor de laborator.

Chiar de la prima lucrare, studenţii trebuie să se obişnu-

iască cu împărţirea raţională a timpului de lucru. Sedinţa trebuie astfel organizată, încît în timpul efectuării operaţiilor de durată, care nu necesită observaţii continue (filtrare, evaporare, uscare, calcinare etc.) să se treacă la efectuarea altor operaţii.

Fiecare student va avea un caiet de laborator tip IV (STAS 2019-81) sau un caiet studenţesc în care îşi va întocmi referatele şi îşi va nota şi prelucra rezultatele experimentale; pe copertă se va scrie numele şi prenumele studentului, cursul şi numărul grupei din care face parte. Insemnările din caietul de laborator trebuie să fie clare şi concise. Trebuie să fie notate condiţiile în care s-a efectuat experienţa şi fenomenele observate în cursul desfăşurării ei. Reacţiile chimice trebuie să fie exprimate prin ecuaţii corespunzătoare. La anumite lucrări, trebuie să se schiţeze aparatura în care s-a executat experienţa.

La toate întrebările indicate în textul lucrării trebuie să se dea în scris răspunsuri complete.

Toate calculele trebuie făcute cu calculatorul. Dacă în calcule, în legătură cu interpretarea rezultatelor experimentale, sînt introduse greutăţi atomice, acestea trebuie să fie luate cu două zecimale. La rezolvarea problemelor, se pot lua în calcule pentru greutăţi atomice şi cifre cu o singură zecimală.

Periodic, acest caiet este verificat de cadrul didactic conducător. La sfîrşitul semestrului, caietele vor fi predate la cadrul didactic conducător de lucrări sau de curs pentru notare. Alături de nota de la seminar şi cea de la lucrarea semestrială, nota de la caiet va da media cu care studentul intră în examen.

In afară de caietul de lucrări practice sau de laborator, studenţii vor mai avea şi un caiet pentru seminar, unde îşi fac notări pe baza discuţiilor de la seminar (legate de curs şi de lucrarea de laborator).

In prima parte a şedinţei de lucrări, de obicei se seminarizează cursul (partea legată de lucrarea practică), apoi tot studenţii vor prezenta lucrarea de laborator (ascultare prin sondaj) care trebuie foarte bine aprofundată înainte de începerea şedinţei de lucrări. Nu se admit la lucrări studenţii fără referatul de lucrări întocmit şi învăţat. Seminarizarea va dura maximum 30 - 60 minute, după care se ia o pauză de 10 minute.

Partea a doua a şedinţei de lucrări este consacrată efectuării experienţelor şi poate dura între 60 şi 150 minute. In această pe-

rioadă, studenţii organizaţi pe subgrupe mici de 2 - 3 (echipă de lucru) trec la efectuarea experienţelor sub îndrumarea şi supravegherea cadrului didactic conducător. După explicaţiile de rigoare, studenţii vor lucra singuri fără să fie ajutaţi de laborant sau cadru didactic, cu corectarea imediată a greşelilor comise şi comentarea lor. Tot timpul se va încuraja spiritul inventiv al studenţilor.

1.3.3. Prelucrarea şi prezentarea rezultatelor experimentale

La efectuarea fiecărei lucrări de laborator este obligatorie întocmirea unui referat care să cuprindă:

- denumirea lucrării (titlul lucrării),
- o scurtă parte teoretică,
- modul de lucru prezentat cît mai concis şi care să cuprindă şi schema instalaţiei sau montajului folosit,
- rezultatele experimentale şi prelucrarea lor,
- concluzii ce se desprind din lucrarea efectuată.

Rezultatele numerice obţinute în urma unei experienţe pot fi valabile numai într-un anumit caz şi atunci datele se prezintă sub formă de tabele sau grafice, sau pot avea valabilitate generală şi atunci datele obţinute se corelează sub forma unei funcţii care să reprezinte matematic legea de dependenţă dintre variabilele studiate.

Intrucît în cadrul lucrărilor de laborator de chimie anorganică ne situăm în primul din cazurile menţionate, vom insista asupra modului respectiv de prezentare a rezultatelor experimentale, tabelele şi graficele.

A. a. Tabelele pot cuprinde: date de bază adică date experimentale directe, ca: citiri la aparate, la biurete, termometre etc.; date experimentale din tabele, ca densităţi de soluţii sau presiuni de vapori; constante fizice; constante matematice sau constante de transformare a unităţilor de măsură, menţionate ca valori numerice însoţite de unităţile de măsură respective.

b. Tabelele pot fi: de prezentare a unor dependenţe funcţionale care să cuprindă valorile variabilei independente şi valorile variabilei dependente , la fel, însoţite de unităţile de măsură respective.

c. Tabelele pot conţine: rezultate parţiale şi finale ale

unor etape de calcul.

B. Graficele (diagramele) se folosesc fie pentru a prezenta datele experimentale mult mai vizibil, fie pentru a obține și valori ale variabilei dependente corespunzătoare unor valori ale variabilei dependente nedeterminate experimental (prin interpolarea), fie pentru a găsi legea care guvernează un anumit fenomen.

Pentru lucrările de laborator de chimie generală se vor întocmi grafice pentru funcții de două variabile $F(x,y) = 0$ sau $y = f(x)$ în cordonate rectangulare.

La construirea graficelor se va ține seama de câteva reguli:

- o curbă rezultată din date experimentale nu e bine definită în comparație cu una rezultată din date teoretice;
- întodeauna se va preciza coordonatele (mărimea și umitatea de măsură);
- se vor prezenta punctele experimentale, dar nu notate în coordonatele lor; acestea vor fi indicate numai dacă punctele respective au proprietăți speciale;
- diagrama va fi însoțită de tabelul valorilor exacte ale variabilelor;
- curba rezultată nu e o succesiune de linii rezultate din unirea tuturor punctelor, ci o linie continuă dusă printre punete, cît mai aproape de ele (deoarece fenomenele reprezentate sînt continue);
- orice diagramă e caracterizată de origine, domeniile de variație ale variabilelor, modulii celor două coordonate.

Ținînd comt de aceste indicații, dăm mai jos etapele principale pentru construirea unei diagrame.

a. Alegerea modulilor celor două scări (prin modul înțelegîndu-se lungimea corespunzătoare unității de măsură a mărimii respective, de exemplu: 5mm/°C), astfel încît coordonatele fiecărui punct de pe grafic să poată fi determinat ușor și repede. De obicei, distanța dintre două diviziuni succesive se ia 10^{m} unități de măsură ale mărimii respective care se va reprezenta. Scările se gradează la intervale regulate, egale cu modulul ales, începînd de la valoarea inferioară a mărimii de reprezentat - rotunjită în minus - pînă la cea superioară - rotunjită în plus. Întodeauna se va ține seama de precizia de citire a diagramei și de ușurința divizării axelor încît înclinarea axelor respective (deci, raportul celor doi moduli) să fie de aproximativ 45° (pentru unghiuri mai mici decît 15° sau mai mari de 75°, curbele se aplatizează, devenind drepte)

b. Notarea axelor (mărimile și unitățile de măsură) și marcarea diviziunilor care corespund la 10^{m} unități de măsură.

c. Marcarea punctelor obținute din determinări experimentale.

d. Trasarea curbei continue printre sau prin puncte.

Graficele vor fi executate pe hîrtie milimetrică și atașate la fiecare referat.

Pentru exprimarea valorilor mărimilor măsurate sau calculate se va utiliza SI. Dacă este necesar, pe același grafic, se pot reprezenta mărimi de natură diferită în funcție de aceiași variabilă dependentă.

C. Deoarece referatele de laborator se vor referi deseori şi la capitole care încă nu au fost parcurse la curs, şi în acest caz ele vor fi mai greu de întocmit, în continuare vom prezenta cîteva indicaţii asupra întocmirii lor. Un referat complet va cuprinde:

1 - partea teoretică sau teoria lucrării;
2 - tema;
3 - materiale şi aparate;
4 - descrierea aparatului, montajului sau instalaţiei (desenul);
5 - procedeul experimental;
6 - rezultate şi discuţii (analiza critică a rezultatelor)
7 - concluzii (rezumat).

Prima parte a referatului, pînă la "rezultate şi discuţii" se va completa în caietul de laborator şi va fi aprofundat de către studenţi înainte de începerea şedinţei de lucrări, rezumînd faptele concrete experimentale în maxim 2 - 4 pagini.

La rezultate şi discuţii se vor nota condiţiile de lucru (temperatura, presiunea, umiditatea, viteza, presiunea de vapori, iluminarea, parametrii curentului de alimentare etc.), cantităţile de reactanţi, rezultatele experimentale, calcule şi observaţii.

Observaţiile, calculele şi rezultatele trebuie astfel înregistrate încît experienţele făcute precum şi interpretarea lor personală să fie pe înţelesul experimentatorului dar şi pe înţelesul oricărei alte persoane, chiar dacă ar fi să fie consultate altă dată. Tot în acest paragraf se vor nota comentariile privind erorile posibile şi limitările metodei experimentale.

Nu se vor utiliza niciodată foi detaşate pentru a înregistra date experimentale.

Fiecare referat se va termina cu un rezumat şi o concluzie generală sau un rezultat numeric.

Dacă s-au consultat cărţi şi articole ştiinţifice ele trebuie enumerate într-o notă bibliografică.

In cele din urmă la orice problemă pusă în text trebuie să i se dea răspunsul şi trebuie discutată. Datele şi observaţiile se vor scrie ordonat, iar dacă există tabele (alcătuite înainte de intrarea în laborator) se vor completa direct. La întrebările care necesită un răspuns numeric, indicaţi operaţiile, unităţile şi răspunsurile.

1.3.4. Aprecierea exactităţii măsurătorilor

La efectuarea unei măsurători (determinări) apar: erori legate de sensibilitatea aparatului (are importanţă atît mărimea diviziunilor scalei aparatului, cît şi experienţa cititorului), erori sistematice (datorită deranjării aparatului şi a indicaţiilor în plus sau în minus pe care le dau); acest gen de erori trebuie şi pot fi, pe cît posibil, înlăturate, şi în sfîrşit erori întîmplătoare (datorită subiectivităţii experimentatorului, lipsei unei identităţi privind condiţiile exterioare ale determinării etc.).

Pentru calcule nu prea precise se determină eroarea absolută şi eroarea relativă de măsurare.

Eroarea absolută ($\pm\Delta a$) este diferenţa între valoarea exactă (X) acunei mărimi şi valoarea sa aproximativă (a) obţinută din experienţă:

$$X = a \pm \Delta a \,. \qquad (1.1)$$

Eroarea relativă ($\Delta a/X$) reprezintă raportul dintre eroarea absolută şi valoarea exactă. Pentru că nu se cunoaşte întodeauna valoarea exactă, ci cea aproximativă obţinută din determinări, eroarea relativă se mai poate exprima şi prin raportul ($\Delta a/a$).

De multe ori, pentru măsurarea unui parametru se fac mai multe detrminări în aceleaşi condiţii de lucru. In acest caz se poate calcula eroarea medie a seriei respective de determinări.

Valoarea cea mai probabilă ($\bar{a}$) a mărimii determinate este media aritmetică a tuturor valorilor valorilor din seria de determinări:

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \cdots a_n}{n} = \frac{\sum_{1}^{n} a_i}{n} \,, \qquad (1.2)$$

unde a_i sînt datele experimentale.

Abaterea (Δa_i) pentru fiecare dată experimentală faţă de valoarea medie se calculează cu:

$$\Delta a_i = \bar{a} - a_i \qquad (1.3)$$

Eroarea medie ($\Delta\bar{a}$) reprezintă media tuturor abaterilor lu-

ate în valoare absolută:

$$\Delta\bar{a} = \frac{\left|\pm \sum_{I}^{n} \Delta a_i\right|}{n} \quad . \qquad (1.4)$$

Deci valoarea exactă căutată este $\bar{a} \pm \Delta\bar{a}$, iar eroarea relativă va fi $\Delta\bar{a}/\bar{a}$.

1.4. Păstrarea, depozitarea şi manipularea substanţelor chimice

1.4.1. Păstrarea şi depozitarea substanţelor chimice.

In majoritatea cazurilor, substanţele uzuale de laborator se păstrează în butelii de sticlă cu dopuri rodate (de preferinţă şlifuri normale) sau prevăzute cu capace înfiletate. Buteliile pentru substanţe solide sau cu viscozitate foarte ridicată au gîtul larg (borcane), pe cînd cele pentru lichide au gîtul îngust (sticlele).

Substanţele care reacţionează cu sticla (de ex. HF) se păstrează în recipienţi din plastic sau ceară; în caz de nevoie - în vase din sticlă parafinate la interior. Metalele alcaline se ţin în vase sub petrol, iar fosforul alb sub apă.

Substanţele sensibile la lumină sînt păstrate în sticle colorate.

Pentru depozitarea substanţelor toxice sau cu vapori corozivi (de ex. Br_2, HCl, HNO_3-fumans, oleum, HF etc.) se recomandă un loc separat, de regulă sub nişă.

Niciodată nu se vor păstra substanţe chimice în vase, care în mod normal sînt folosite pentru produse alimentare sau băuturi!

Substanţele sensibile, în cantităţi mici, se vor ţine în fiole închise. In acest scop, se trage în fiolă, la flacăra unui bec de gaz, o eprubetă (fig. 4). De obicei, fiola se umple cu substanţă maximum pînă la jumătate. Pentru a împedica substanţa să rămînă în zona gîtului, se foloseşte o pîlnie cu tijă lungă. In timpul închiderii fiolei, ea se răceşte, pentru a împedica evaporarea substanţelor volatile.

Toţi recipienţii care conţin chimicale se etichetează clar şi durabil. Pe etichetele de hîrtie, denumirea substanţelor se

înscrie cu creion sau tuş[x], iar pentru protejare se poate acoperi cu o bandă adezivă transparentă sau cu un strat subţire de parafină. Nu se lipeşte niciodată peste o etichetă veche una nouă, pentru a evita confuziile. Pentru substanţe foarte agresive, la care etichetele se distrug repede, se foloseşte gravarea pe sticlă.

Fig. 4. Fiolă pentru păstrarea substanţelor lichide (în cantităţi mici) sensibile la agenţi climatici.

Substanţele toxice, otrăvitoare (de ex. HCN şi sărurile lui, As şi compuşii lui, fosforul alb etc.) se etichetează corespunzător, cu capul de mort şi se ţin sub cheie. Dacă se folosesc frecvent, cantităţi mici se pot păstra şi în laborator la laborant sau cadru didactic.

Substanţele inflamabile se pot ţine la locul de muncă în vase tampon sau decantoare, cu capacitatea maximă de 500 ml. In locurile îndepărtate, la cel puţin 2,5 m de locul de muncă, se pot păstra şi în vase de 1000 ml. Cantitatea totală de lichide inflamabile, diferite, nu trebuie să depăşească 5 litri, la un loc de muncă. Această regulă este valabilă şi pentru camerele de preparaţie, unde se fac spălări cu solvenţi. Proviziile pentru laborator cu astfel de substanţe se păstrează la magazia de reactivi.

Sticlele mari, pline cu substanţe chimice, nu se ţin de gîtul sticlei sau de dop!, ci sînt purtate într-un coş sau într-o cutie metalică (de ex. mercurul). Această regulă de transport se aplică şi la manipularea buteliilor cu volum mai mic.

1.4.2. Manipularea substanţelor toxice şi corozive

Manipularea substanţelor speciale şi periculoase, ca Br_2 fosforul alb, sodiu, potasiu, cianurile, mercurul, acizii con-

---

[x]) Cerneala sau creionul chimic se şterg uşor în atmosfera laboratorului.

centraţi etc. se va face numai de către laborant sau cadrul didactic conducător, nefiind încredinţată studenţilor. După folosire, substanţele toxice se vor vărsa numai în chiuvetă prevăzută cu tiraj şi cu vas de colectare şi nici într-un caz la chiuvetele obişnuite. Toate manipulările cu gaze, vapori şi aerosoli toxici se vor face sub nişă.

Intrucît majoritatea substanţelor toxice şi periculoase au comportări diferite, prezentarea normelor privind manipularea lor se va face pe grupe de periculozitate şi pe operaţii.

1.4.2.1. Prepararea amestecurilor de substanţe oxidante cu alte substanţe se face astfel:

- se va sfărîma, mai întîi, în proporţii mici, oxidantul în stare pură în mojare absolut curate şi cu atenţie sau printr-o recristalizare rapidă dintr-o soluţie fierbinte;
- nu se va amesteca oxidantul cu alte substanţe măcinate, iar apoi să fie mojarate, ci se amestecă după mojararea separată a fiecărui substanţe în parte, cu ajutorul unei lingure sau spatule de os, pe o foaie curată de hîrtie velină sau prin adăugarea lentă, sub agitare continuă, a uneia dintre substanţe peste soluţia apoasă a celeilalte, în baloane sau borcane de reactiv.

1.4.2.2. Manipularea acizilor concentraţi şi a amoniacului se face astfel:

- vasele de sticlă mai mari (damingene) se vor păstra în coşuri din nuiele cu schelet metalic, cu umplutură elastică(talaj, rumeguş, paie, vată de sticlă, deşeuri de azbest etc.);
- se va turna obligatoriu prin pîlnie;
- la golirea vaselor mari se va utiliza sistemul prin basculare (utilizînd platforma basculantă) sau prin sifonare (tip montejus);
- acizii care fumegă şi amoniacul concentrat se toarnă sub ventilaţie continuă;
- la diluarea acidului sulfuric concentrat se toarnă acidul în apă şi nu invers, şi aceasta cu încetul şi sub agitare şi răcire continuă;
- se va folosi echipamentul de protecţie descris la § 1.2. şi 1.2.2.

1.4.2.3. Dizolvarea, diluarea sau amestecarea substanţelor care sînt însoţite de procese exoterme se face astfel:

- se va utiliza vase rezistente la şocuri termice;
- adăugarea componentei active se face lent, în fir subţire

(pentru lichide) sau prin presărare (în cazul cristalelor), sub agitare şi răcire (pe baie de apă cu ghiaţă).

1.4.2.4. Manipularea sodiului, potasiului, a amidurii şi hidrurilor sale se face astfel:

- se va purta ochelari şi mănuşi de protecţie;
- metalele se vor tăia pe hîrtie de filtru uscată;
- se vor feri de apă;
- se va prinde cu penseta sau cu cleştele;
- în lucru se vor lua cantităţi mai mici decît un bob de mazăre; resturile mai mari se introduc sub petrol, iar cele foarte mici se distrug;
- hîrtia pe care s-a tăiat metalul se va aprinde pe o sită de azbest sau pe o bucată de tablă, sub un curent de aer;
- resturile de la o anhidrizare se vor distruge;
- încălzirea lor nu se face pe baie de apă;
- hidrurile metalice se vor păstra la o temperatură coborîtă.

1.4.2.5. Manipularea bromului se face astfel:

- experienţele se vor executa sub nişă;
- se va purta ochelari şi mănuşi de protecţie (bromul produce răni care se vindecă foarte greu);
- la turnare se va prelua toate picăturile de pe gura vasului deoarece se prelinge uşor pe vas şi poate provoca arsuri la mîini;
- în caz de arsură cu brom, se va spăla locul cu soluţie concentrată de tiosulfat de sodiu sau benzen;
- dacă se inspiră vapori de brom, se vor mirosi cu precauţie vapori de alcool şi se va inspira aer curat.

1.4.2.6. Manipularea mercurului se va face totdeauna deasupra unei tăvi pentru mercur;

- încălzirea se face în vase deschise sub nişă, iar distilarea în instalaţii închise;
- se va păstra în vase închise sau sub o peliculă de apă;
- se va evita orice răspîndire cu mercur; în caz de împrăştiere se va aduna cu lopăţica de cupru, iar peste zona respectivă se împrăştie un strat de floare de sulf, cu care reacţionează formînd HgS_x, împedicînd astfel volatilizarea lui şi menţinerea unei atmosfere încărcate cu mercur.

1.4.2.7. Manipularea acidului cianhidric, a cianurilor, a hidrogenului fosforat şi a celui arseniat.

Acestea sînt substanţe deosebit de periculoase, şi care se pot forma şi în mod accidental, din această cauză trebuies lu-

crat cu deosebită atenţie;

- se va înlătura complet contactul cu aceste substanţe folosind echipamentul de protecţie adecvat;
- se va lucra în spaţii izolate şi numai sub nişă, asigurîndu-se o ventilaţie completă.

1.4.3. Manipularea substanţelor inflamabile, combustibile şi explozive

In manipularea acestor substanţe se va ţine cont de gradul de periculozitate şi de starea lor de agregare. Niciodată nu se vor ţine alături sticle şi vase al căror conţinut dă naştere la reacţii violente sau la degajări de vapori toxici sau inflamabili.

1.4.3.1. Manipularea gazelor inflamabile sau explozive.

Din grupa gazelor inflamabile sau explozive fac parte: gazul metan, hidrogenul, acetilena, dicloracetilena, oxidul de carbon şi altele.

In toate operaţiile se va ţine seama de densitatea gazului faţă de aer şi de limita concentraţiei amestecului exploziv gaz/aer. Aceste gaze nu se vor aprinde niciodată cu o flacără directă, mai întîi se va verifica dacă nu avem de a face cu un amestec exploziv. Pentru aceasta, gazul se va culege într-o eprubetă (cu gura în jos sau în sus, în funcţie de densitatea gazului faţă de aer) şi la o depărtare convenabilă de instalaţie se va verifica dacă conţinutul eprubetei nu prezintă la aprindere caracter exploziv. Se indică utilizarea măştii pentru protecţie individuală.

Atunci cînd se simte sau se observă scurgeri de gaze în laborator se iau următoarele măsuri:

- se întrerupe lucru, iar studenţii vor părăsi imediat laboratorul, nu înainte de a stinge toate becurile şi întrerupe curentul electric, menţinînd în funcţionare doar ventilatoarele;
- se vor pune în mişcare toate ventilatoarele şi se vor deschide toate geamurile, aerisindu-se camera pînă la dispariţia completă a mirosului de gaz;
- se trece imediat la controlarea robinetelor de gaze, pentru a fi închise şi se verifică dacă nu există găuri în con-

ducte pe la suduri sau în tuburile de cauciuc;
- se va chema personalul autorizat şi va remedia conductele sau înlocui toate tuburile îmbătrînite, perforate etc.

1.4.3.2. Manipularea lichidelor inflamabile şi volatile.

Printre substanţele lichide care sînt inflamabile sau explozive şi care se lucrează curent în laboratorul de chimie anorganică se numără: sulfura de carbon, eterul etilic şi de petrol, benzenul, acetona etc. Dintre normele privind manipularea lor citäm:

-niciodată pe masa de lucru nu se vor ţine cantităţi mari;
- în laborator nu se vor depozita mai mult de 5 litri de lichide inflamabile diferite, iar vasele în care se păstrează nu se vor umple decît maximum pînă la 90 % din volumul lor;
- nu se vor ţine şi nici nu se vor turna în apropierea flăcărilor deschise;
- nu se vor vărsa în chiuvete;
- transvazarea se face deasupra unei tăvi pentru a evita pericolul în caz de împrăştiere accidentală;
- se vor încălzi numai pe baie de apă sau abur, folosindu-se un condensator cu reflux;
- este interzis a se încălzi la foc direct în vase deschise;
- pentru a împedica autoaprinderile oxidative la rece prin suprafaţă mare de contect, cîrpele sau alte obiecte îmbibate nu se vor lăsa peste noapte în laborator şi nici nu se vor arunca la coşul de gunoi, acestea trebuie păstrate în cutii ermetic închise, ţinute în afara laboratorului;
- distilarea lor se face în instalaţii ermetic închise în zona sursei de căldură, iar cantităţile luate în lucru nu vor depăşi 3 litri.

In cazul cînd se varsă din întimplare o cantitate de lichid inflamabil se procedează astfel:
- se sting imediat toate becurile electrice şi de gaz şi se întrerupe încălzitorul electric;
- se închid uşile şi se deschid ferestrele;
- lichidul se va şterge cu o cîrpă şi se va stoarce într-o capsulă mare sau într-o tavă, iar apoi se va turna într-un balon cu dop;
- se va întrerupe aeresirea numai după dispariţia completă

a vaporilor lichidului vărsat;

- se interzice depozitarea în laborator a substanţelor inflamabile sau explozive de la o zi la alta, se vor menţine în laborator doar cantităţile strict necesare pentru lucrările din ziua respectivă.

In funcţie de natura chimică a substanţelor inflamabile cu care se lucrează, se vor studia şi se vor pregăti la îndemînă, înainte de începerea lucrului, mijloacele de stins (stingătoarele cu spumă chimică, cu CO_2, cu tetraclorură de carbon sau cu praf şi lada cu nisip).

Distrugerea lichidelor inflamabile nerecuperabile, miscibile cu apa se face prin aruncare la canalul chimic, după o diluare corespunzătoare. Lichidele inflamabile nemiscibile cu apa sau soluţiile de substanţe toxide nu se vor arunca la canal, ci se vor distruge prin împrăştiere pe un teren viran.

1.4.3.3. Manipularea fosforului alb

Fosforul alb se păstrează numai sub apă, de unde se scoate cu penseta sau cu un cleşte şi se va tăia pe hîrtie de filtru uscată cu un bisturiu sau cuţit. Rămăşiţele mici se vor strînge cu hîrtia de filtru şi se vor aprinde pe o placă de metal sub nişă. Rămăşiţele mari se pun la loc în borcanul cu fosfor. Se va avea grijă să nu se scape pe jos vreo bucăţică; în caz că s-a scăpat o bucăţică jos se va recupera imediat. In caz că se aprinde fosforul alb se stinge cu nisip. Dacă se aprinde pe mîini sau pe alte părţi ale pielii se va stinge apăsîndu-se cu un şerveţel sau cu o cîrpă uscată şi se va tampona imediat locul respectiv cu o soluţie de permanganat de potasiu în concentraţie prescrisă de medic.

1.5. METODE SI MATERIALE FOLOSITE IN LABORATORUL DE CHIMIE ANORGANICA

In laboratorul de chimie anorganică se utilizează vase, ustensile şi aparate care se pot clasifica după natura materialelor din care sînt confecţionate astfel: vase, ustensile şi aparate din sticlă, din materiale ceramice, din metal, din lemn sau uneori combinate între ele.

1.5.1. Vase şi ustensile din sticlă

Marea majoritate a lucrărilor de laborator se execută în vase

din sticlă. Aceasta se explică prin aceea că sticla posedă proprietăţi caracteristice, cerute de specificul proceselor chimice. Proprietăţile sticlei, ca transparenţa, pasivitatea faţă de majoritatea agenţilor chimici, o anumită rezistenţă mecanică, rezistenţă termică foarte bună, posibilitatea de curăţire după întrebuinţare, precum şi costul relativ mic în comparaţie cu alte materiale explică frecvenţa utilizării ei la confecţionarea vaselor şi ustensilelor de laborator.

1.5.1.1. Tipuri de sticle şi legături din sticlă

Majoritatea vaselor, ustensilelor şi aparatelor de laborator sînt confecţionate din sticlă fabricată la Turda, cunoscută sub denumirile de TURDATERM şi PYROM, sticle de calitate superioară, cu rezistenţă chimică ameliorată (coeficient de dilataţie mic, $33 \cdot 10^{-7} cm \cdot K^{-1}$ pentru intervalul 0 - 300°C) şi care permite realizarea aparatelor de sticlă cu pereţii mai groşi, conferindu-le în felul acesta rezistenţă mecanică sporită. Rezistenţa la şocuri termice este de peste 200°C.

Vasele, ustensilele şi aparatele din import sînt confecţionate din una din sticlele JENA, PYREX, DURAN, RASOTHERM, VYCOR, QUARTZ, TURINGIA şi altele, care diferă între ele prin proprietăţile mecanice, termice, temperatura de înmuiere etc.

Pentru deosebirea diferitelor sorturi de sticlă, acestea sînt marcate prin benzi colorate sau prin gravarea denumirii sticlei pe vase sau ustensile.

In lipsa unor marcaje vizibile, sticlele se pot deosebi între ele după culoarea spărturii proaspete sau a topiturii.

Din astfel de sticle se confecţionează tuburi (de diferite diametre), piese de legătură (şlifuri - fig.5.6 reducţii - fig.5.7, canele - fig.5.7, tuburi de legătură - fig.9) şi altele.

La realizarea unei instalaţii sau aparat, legăturile dintre părţile componente se realizează prin sudură şi prin şlifuri. Slifurile sînt confecţionate de diferite lungimi şi diametre. Acestea se pot îmbina şi cu reducţiile care pot liniare sau angulare. Slifurile şi reducţiile permit asamblarea şi demontarea în timp scurt a instalaţiilor sau aparatelor.

La folosirea şlifurilor şi reducţiilor se are în vedere următoarele: manşonul şi conul trebuie să fie din acelaşi tip de sticlă; îmbinarea lor se face prin răsucirea uşoară a conului în manşon; se vor feri de contactul cu substanţele

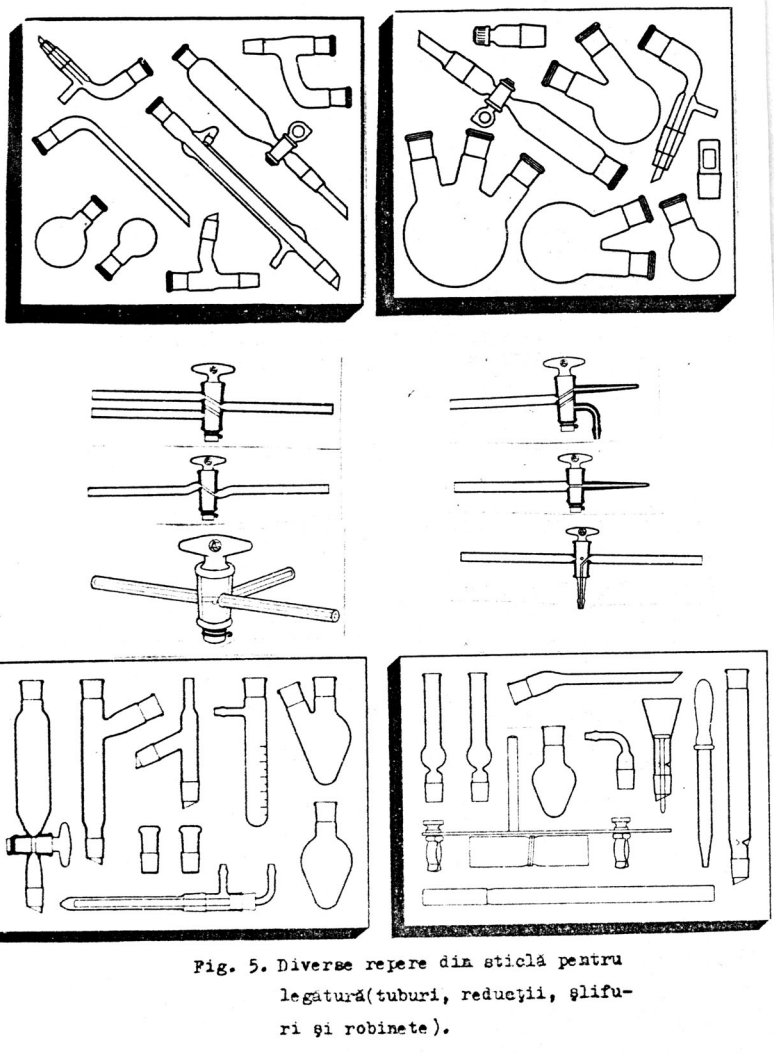


Fig. 5. Diverse repere din sticlă pentru legătură(tuburi, reducţii, şlifuri şi robinete).

puternic alcaline. Se indică, de asemenea, utilizarea unui singur tip de sticlă la confecţionarea unui ansamblu experimental şi evitarea răcirii bruşte sau a încălzirii prelungite a sticlei.

Cînd se lucrează în vid, şlifurile şi reducţiile se ung cu precauţie, evitîndu-se contactul cu substanţele chimice din instalaţie sau aparat, cu unsoare (vaselină siliconică, grăsimi etc.). Şlifurile şi reducţiile înţepenite nu se vor desface prin răsucire ci se vor încălzi uşor la flacăra unui bec de gaz (oca. 70°C), avînd grijă să nu se încălzească şi conul, apoi se împinge conul cu degetul mare, ţinînd aparatul cu celelalte degete. De asemenea, se poate folosi un ciocan de lemn cu care se loveşte uşor şliful (metoda se poate aplica şi la scoaterea dopurilor de sticlă).

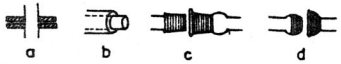


Fig.6. Diferite tipuri de şlifuri: a) şlif plan (exicator), b) şlif cilindric(agitatoare mecanice), c) şlif conic, d) şlif sferic.

Fig.7. Reducţii: a) reducţii normale, b şi c) reducţii ramificate.

In practica de laborator se mai folosesc şi alte legături, cum ar fi: prin dopuri de cauciuc sau plută, prin tuburi din cauciuc sau polietilenă, iar pentru ramificaţii se utilizează tuburile în formă de T, Y, U, simple sau cu olive.

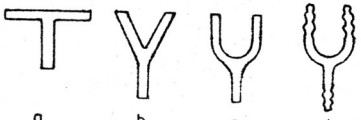


Fig.8. Tuburi de legătură: a) tub în formă de T, b) tub în formă de Y, c) tub în formă de U, d) tub de legătură prevăzut cu olive.

Canelele pot fi ataşate la un vas sau separate. Cunoscute şi sub denumirea de robinete, canelele pot fi cu o cale sau cu două, în formă T, Y sau U.

In afară de tuburile din sticlă care pot fi drepte sau îndoite, de diverse lungimi şi diametre, în laborator se mai

folosesc <u>sloniele sau prelungitoarele</u>, care sînt tuburi din sticlă drepte sau îndoite, avînd diametrul la unul din capete mult mai mic decît la celălalt. Acestea se utilizează cel mai mult la legătura dintre un refrigerent descendent şi vasul de culegere al distilatorului.

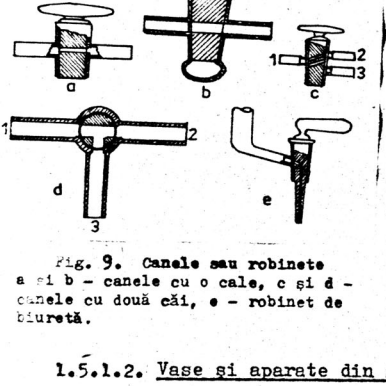


Fig. 9. Canele sau robinete a şi b - canele cu o cale, c şi d - canele cu două căi, e - robinet de biuretă.

Din sticlă de calitate inferioară se confecţionează <u>baghete</u> - vergele din baton de sticlă, utilizate în general la amestecarea soluţiilor - şi <u>spatulele şi clestii din sticlă</u>, confecţionate din vergele de sticlă.

1.5.1.2. Vase şi aparate din sticlă

In practica de laborator se utilizează următoarele vase din sticlă: eprubete, pahare Berzelius, vase Erlenmeyer, baloanele cu fund rotund şi cu fund plat, baloanele Würtz, cristalizoarele, capsule din sticlă, sticlele de ceas, sticluţele picurătoare, borcanele şi sticlele pentru reactivi etc, figura 9 (a - k).

Dintre aparatele din sticlă menţionăm: <u>refrigerentele</u> (fig.10) utilizate în procesul de distilare sau pentru evitarea evaporări unei anumite substanţe dintr-un amestec supus încălzirii; <u>Baloanele de reactie</u> cu două, trei sau patru gîturi (fig. 11) şi <u>vase de reactie cu capac</u> prevăzut cu una, două sau trei guri cu ştifuri şi sistem de închidere (fig. 12); <u>vase de spălare sau barbotoare</u> (fig. 13), <u>trompă de apă</u> (fig. 14) utilizate pentru obţinerea vidului (pentru filtrări la vid); <u>aparatul Kipp</u> (fig.15) folosit la obţinerea unor cantităţi mari de gaze (CO_2, H_2S, HCl, SO_2 etc.); <u>vasele Dewar</u> (fig. 16) pentru păstrarea unei rezerve de gaze lichefiate la temperaturi coborîte; <u>vase folosite la măsurarea volumelor de lichide</u> (cilindri gradaţi, baloane cotate, pipete, biurete simple sau automate, etc.-fig. 17); <u>pîlnii de filtrare</u> (pîlnia simplă, pîlnia Büchner sau pîlnia cu placă la vid şi Kitasatul, pîlnia cu încălzire - fig. 18) şi <u>pîlnii de separare</u> (fig. 19), utilizate la separarea sistemelor eterogene solid-lichid şi lichid - lichid; <u>exicatorul</u> (fig.20) folosit pentru păs-

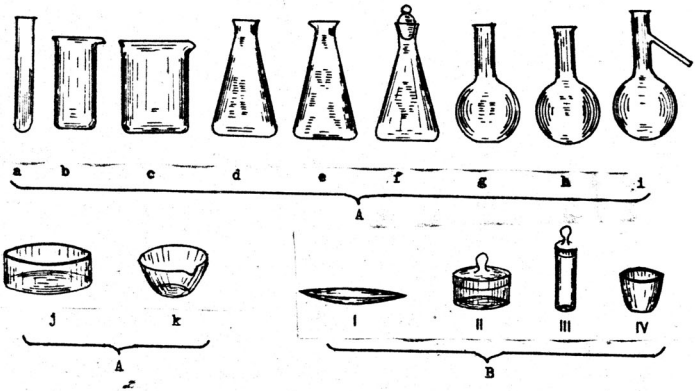


Fig. 9. Vase din sticlă utilizate în practica de laborator (A) și vase din sticlă utilizate la cîntărire sau la păstrarea unor cantități mici de substanțe, în exicator(B).
a-eprubetă, b-pahar Berzelius formă înaltă, c-pahar Berzelius formă joasă, d-vas Erlenmeyer, e-Erlenmeyer cu cioc, f-iodometru, g-balon cu fund plat, h-balon cu fund rotund, i-balon Würtz, j-cristalizor, k-capsulă din sticlă, I-sticlă de ceas, II-fiolă de cîntărire formă joasă, III-fiolă de cîntărire formă înaltă, IV-creuzet din sticlă pentru uscare sau cîntărire.

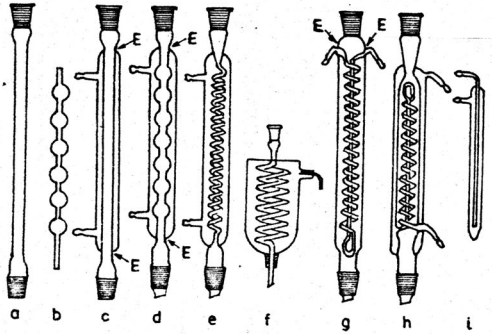


Fig.10. Diferite tipuri de refrigerente.
a-refrigerent cu aer simplu, b-refrigerent cu aer cu bule, c-refrigerent Liebig, d-refrigerent cu bule, e- refrigerant cu spirală, f-refrigerent Städeler, g-refrigerent Dimroth, h-refrigerent intensiv (fromat prin combinarea refigerentelor c + g), i-refrigerent deget.

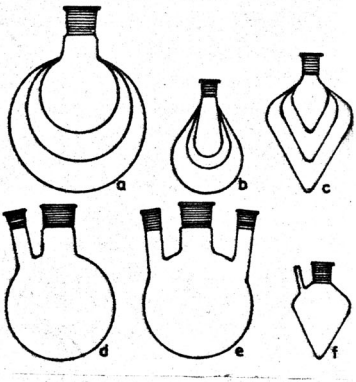


Fig. 11. Baloane de reacție
a-baloane de reacție cu fund rotund cu un singur șlif, b-baloane tip picătură cu un singur șlif, c-baloane tip pară cu un șlif, d-balon cu două gîturi cu șlif, e-balon cu trei gîturi cu șlif, f-baloțaș cu tub lateral pentru capilară.

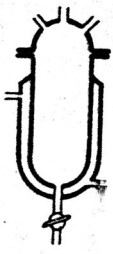


Fig. 12. Vas de reacție cu capac prevăzut cu trei guri și șlif plam.

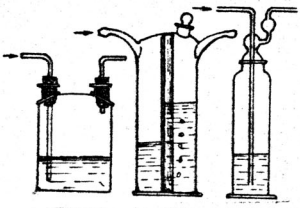


Fig. 13. Vase de spălare sau barbotoare.

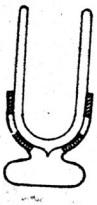


Fig. 15. Vasul Dewar

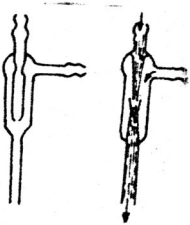


Fig. 14. Trompa de apă din sticlă.

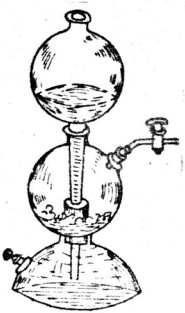


Fig. 16. Aparatul Kipp

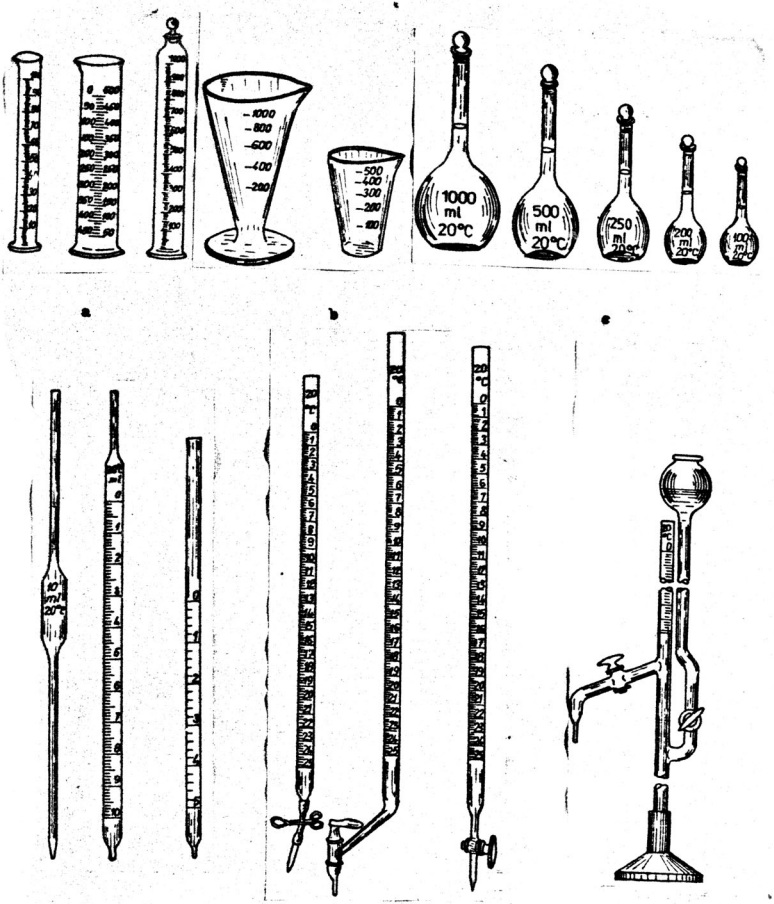


Fig. 17. Vase folosite la măsurarea volumelor lichidelor

a - cilindri gradați, b - pahare conice gradate, c - baloane cotate, d - pipete, e - biurete simple sau cu tub lateral, f - biurete automate.

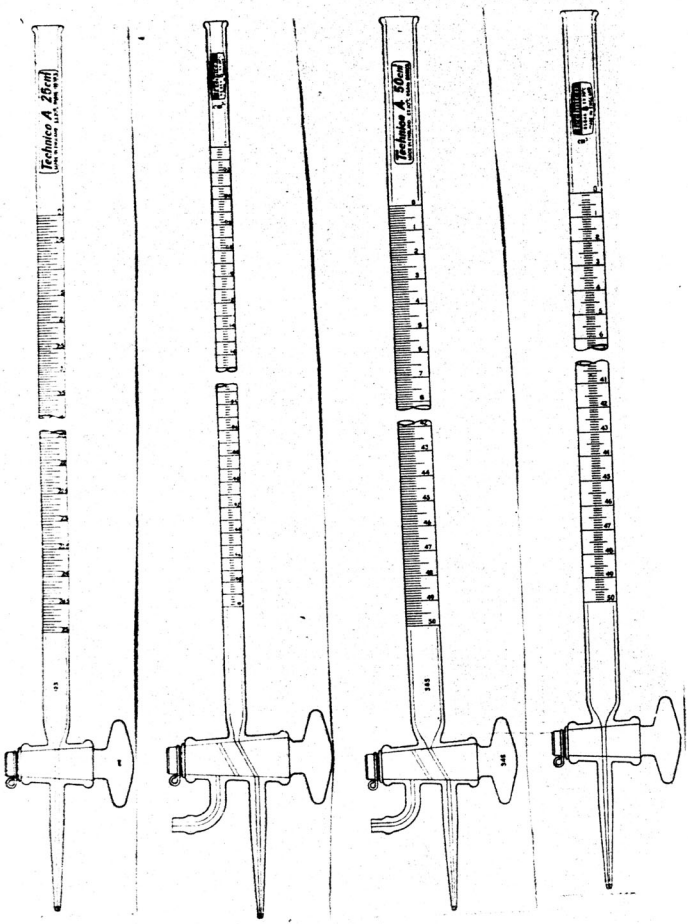
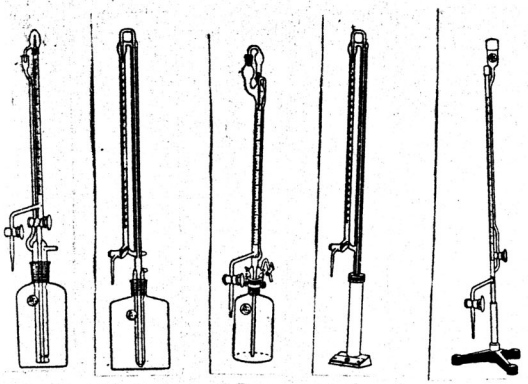
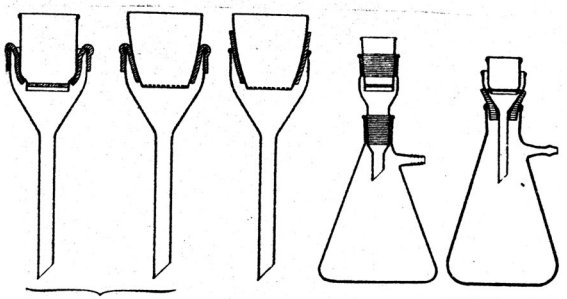


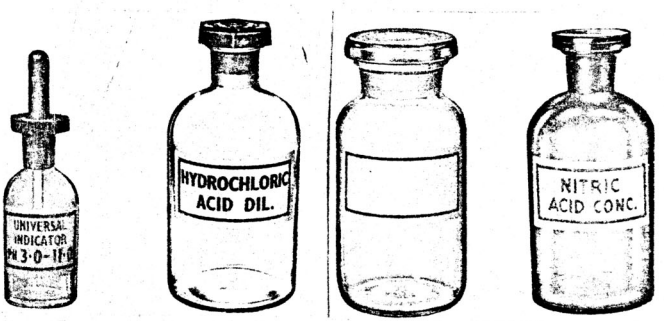
Fig.18. Biurete pentru măsurarea volumelor de lichide cu diferite tipuri de robinete.



a. -



b. -



c. -

Fig. 19. Alte vase şi aparate din sticlă.

a. Biurete automate, b. Pîlnii de filtrare de tip G şi Chitasate, c. Butelii pentru reactivi

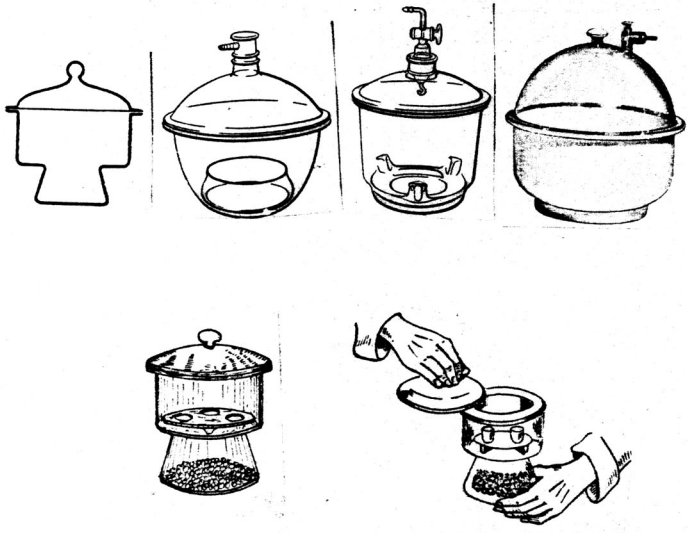


Fig.20. Exicatoare.

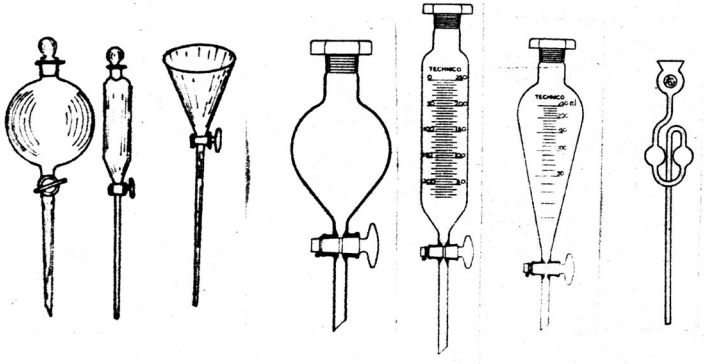
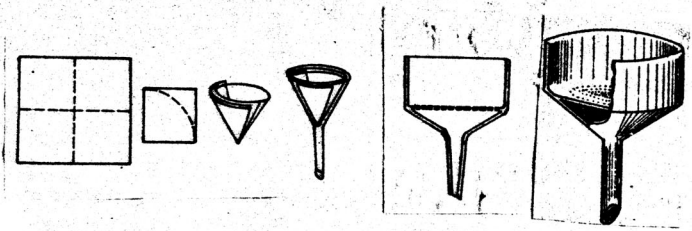
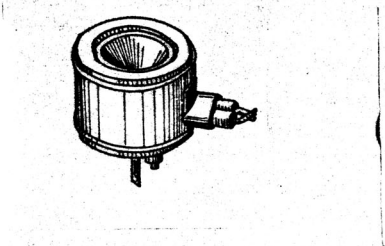


Fig.21. Pîlnii de separare.

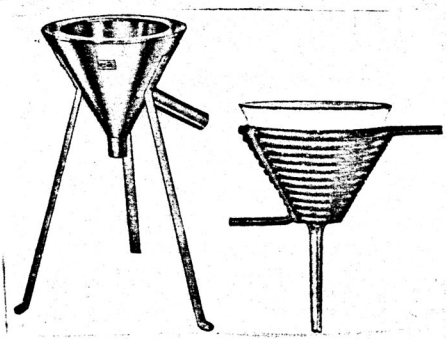


a b



c d

Fig. 22. Pîlnii de filtrare
a - pîlnia de filtrare simplă şi modul de aplicare a hîrtiei de filtru, b - pîlnia de filtrare Büchner sau filtru placă cu vid, c - pîlnia electrică de filtrare la cald, d - pîlnia cu manta pentru încălzire şi modul de folosire.



d

trarea unor probe mici după calcinare sau la uscare; stropitorul sau piseta (fig. 23), folosită la diluarea unor soluţii în eprubetă sau pentru completarea la semn şi aducerea unor probe cîntărite în flacoane sau alte vase; diferite coloane pentru uscare sau purificare (umplute cu materiale absorbante) şi coloane pentru schimbătorii de ioni (fig. 24); aparat pentru determinarea punctului de topire şi de fierbere (fig. 26); termometre şi densimetre (fig. 26); picnometru (fig. 27) etc.

1.5.1.3. Manipularea sticlăriei

Inaintea începerii experienţelor sau la confecţionarea instalaţiilor trebuie verificată cu atenţie calitatea sticlăriei care se foloseşte.

Nu se vor utiliza la reacţii chimice sau în procese de încălzire, vasele care prezintă zgîrieturi, crăpături, bule de aer (incluse în masa sticlei) sau alte defecţiuni. Acestea vor fi restituite magaziei sau vor fi folosite exclusiv pentru operaţii nepericuloase.

Tuburile din sticlă care urmează a fi introduse în găurile dopurilor sau în tuburile de cauciuc trebuie tăiate drept, iar marginile trebuiesc rotunjite la flacără.

La lucrările sub vid, ca de exemplu la distilare etc, se vor întrebuinţa numai baloane mici, cu fundul rotund, sau vase speciale pentru lucrări sub vid.

Recipienţii mari de sticlă nu se vor pune direct pe masă, ci pe o placă de asbest sau alt material elastic.

Dopurile de cauciuc sau de plută trebuie să intre în gîtul balonului numai cu o uşoară forţare. In momentul introducerii, vasul trebuie ţinut de gît şi nu de fund.

Vasele de sticlă se încălzesc progresiv fie pe băi (de apă, de ulei, nisip etc.), fie pe o sită de azbest.

Pentru a evita supraîncălzirea lichidelor, se folosesc bile de ceramică sau sticlă, sau bucăţele de piatră ponce sau porţelan poros, care provoacă o fierbere progresivă şi liniştită a lichidelor. Piatra ponce, porţelanul poros, ceramica sau sticla se vor introduce, în todeauna, în lichidul rece şi nu în cel fierbinte.

Baloanele cu fund rotund se aşează pe masa de lucru, sprijinîndu-le pe nişte inele din material elastic şi de mărime potri-

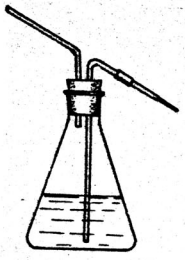
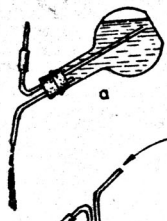
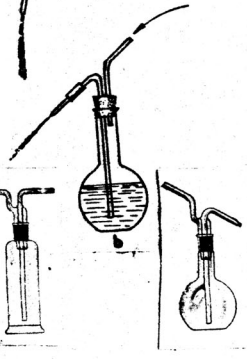
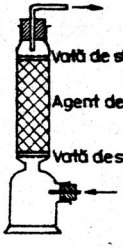
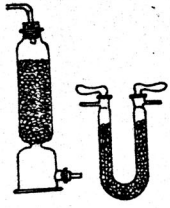


Fig. 23. Piseta şi modul de utilizare; a- stropire liberă, b - stropire prin suflare









a b

Fig. 24. Coloane pentru uscare sau purificare (a) şi coloane pentru schimbători de ioni (b).

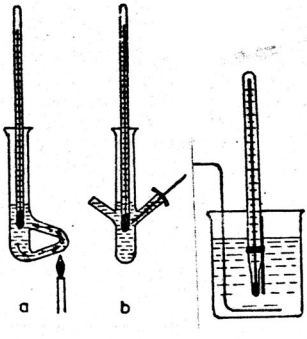


Fig. 25. aparate pentru determinarea punctului de topire la substanţele solide, cristaline.

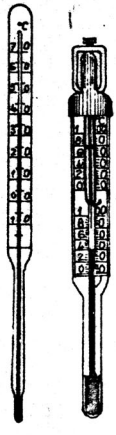


Fig. 26. Termometre a - normal cu mercur sau alcool, b - termometru Beckmann.

Fig. 27. Picnometru.

vită. Vasele ce conţin substanţe solide în suspensie trebuie agitate în timpul încălzirii.

Baghetele folosite pentru amestecare trebuie rotunjite la flacără; agitarea cu bagheta se face printr-o mişcare circulară de-a lungul pereţilor vasului. Pentru transvazarea precipitatelor se vor folosi baghete de sticlă, avînd aplicat pe unul din capete o bucată de tub de cauciuc.

Spălarea vaselor se face imediat după terminarea operaţiei, cu lichide potrivite, în care impurităţile respective sînt solubile pentru a evita reacţii vătămătoare.

Aparatura fierbinte se apucă, după caz, cu cîrpă uscată, cu un cleşte de lemn sau metalic, în cazul creuzetelor sau capsulelor supuse calcinării. Aparatura de sticlă fierbinte se va feri de şoc termic, respectiv nu se va aşeza pe un loc ud sau rece şi nu se vor turna lichide reci în interior.

Se interzice încălzirea aparaturii de sticlă direct pe flacără. Cleştele cu care se apucă aparatura fierbinte de sticlă se va încălzi puţin în prealabil la capăt.

1.5.2. Vase şi ustensile din ceramică

In practica de laborator pe lîngă vase şi aparate din sticlă se utilizează ustensile şi vase de laborator confecţionate din materiale ceramice. Cele mai folosite materiale ceramice sînt: porţelanul, faianţa şi şamota, care au proprietatea de a fi mult mai rezistente termic faţă de sticlă (la temperaturi înalte) cît şi la acţiunea agenţilor chimici. De asemenea, datorită coeficientului de dilataţie termică mic, aceste materiale suportă diferenţe mari de temperatură, ceea ce determină utilizarea largă în laborator. **Dezavantajele** pe care **le** prezintă faianţa şi porţelanul **sînt**: fragilitatea, costul ridicat, cît şi faptul că nu sînt transparente. Din materiale ceramice se confecţionează pahare, capsule de evaporare (fig. 28), creuzete (fig. 29), mojare şi pistile (fig. 30), spatule, pîlnii Büchner (fig.31), plăcuţe cu godeuri, triunghiuri de şamotă (fig.31 a), plăci pentru exicatoare (fig.31 b), eprubete şi altele.

Manipularea vaselor şi ustensilelor din ceramică se face în acelaşi mod cu vasele şi aparatura din sticlă. Astfel, cleştele cu care se apucă vasele din porţelan se va încălzi la capăt puţin înainte de a apuca vasul. Incălzirea creuzetelor şi a capsulelor

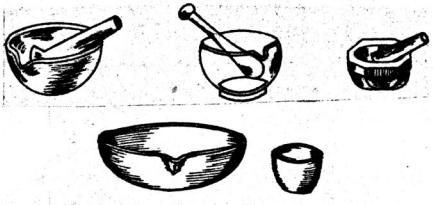
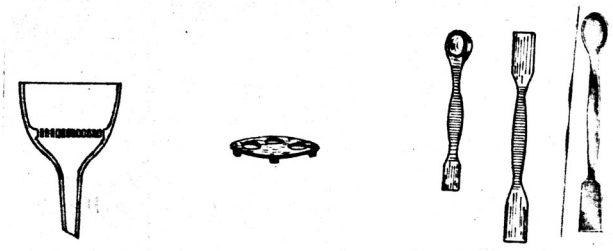


Fig. 28. Capsule din porțelan pentru evaporare și uscare.

Fig. 29. Creuzete din porțelan pentru calcinare (așezat pe triunghiul de șamotă).

Fig. 30. Mojare cu pistile pentru fărîmițat diferite substanțe solide cristalizate.



a b c

Fig. 31. Alte ustensile de laborator din materiale ceramice. a-pîlnie Büchner, b-placă pentru exicator, c-spatule

de porţelan se face pe triunghiuri de ceramică. Incălzirea în cuptoare de calcinare se va supraveghea permanent, iar scoaterea lor din cuptor se face în exicator cu placă din ceramică (nu din tablă) fără a se atinge de pereţii exicatorului sau de alte vase din sticlă existente în exicator. După introducerea creuzetelor sau alter vase din ceramică, scoase din cuptor în exicator, se va scoate dopul exicatorului sau dacă nu are dop se va ţine capacul tras la o parte pînă la răcirea lor.

1.5.3. Materiale din metal

In laboratorul de chimie anorganică se utilizează ustensile şi materiale de laborator confecţionate din: fier, fontă, alamă, aluminiu etc.

Dintre aceste materiale vom cita: stativele din fier (fig. 32), utilizate la prinderea instalaţiilor de laborator şi constă dintr-o vergea metalică rigidă, fixată de un postament greu de formă dreptunghiulară sau pe trei picioruşe din fontă; treipiedele (fig. 33), folosite ca suporturi pentru susţinerea vaselor şi aparatelor de laborator în timpul încălzirii; sita de asbest (fig. 34), folosite pentru protejarea vaselor de sticlă supuse încălzirii; clestele metalic (fig. 35), instrument utilizat la manipularea creuzetelor sau alte vase fierbinţi; Clemele Hoffmann (cu şurub) sau Mohr (cu arc) (fig. 36), se fixează pe tuburi din cauciuc pentru oprirea sau reglarea debitelor de lichide; inelele metalice (fig. 32), utilizate ca suporturi pentru susţinerea vaselor sau pentru susţinerea pîlniei în timpul filtrării; creuzetele metalice confecţionate din oţel, fontă sau platină; băile de apă, ulei sau cu nisip, folosite la încălzirea diverselor soluţii în vase din sticlă, în evaporări sau concentrări prin evaporare etc; plite şi resouri electrice; butelii din oţel pentru gaze; trompele de apă; stative pentru eprubete (din tablă de aluminiu); spatulele metalice; linguri de lichărire sau de ars; pensete; foarfeci şi altele. Dintre aparate menţionăm: perforatorul de dopuri (fig. 38), becurile de gaze (fig. 45 a şi b); balanţele pentru laborator (fig. 42)- tehnică şi analitică; etuva şi cuptorul de calcinare; termostatul; centrifuga de mînă şi altele.

In afară de vasele şi aparatele din sticlă, ceramică şi metal, în laboratorul de chimie anorganică se utilizează şi alte materiale confecţionate din lemn, cauciuc şi din materiale plas-

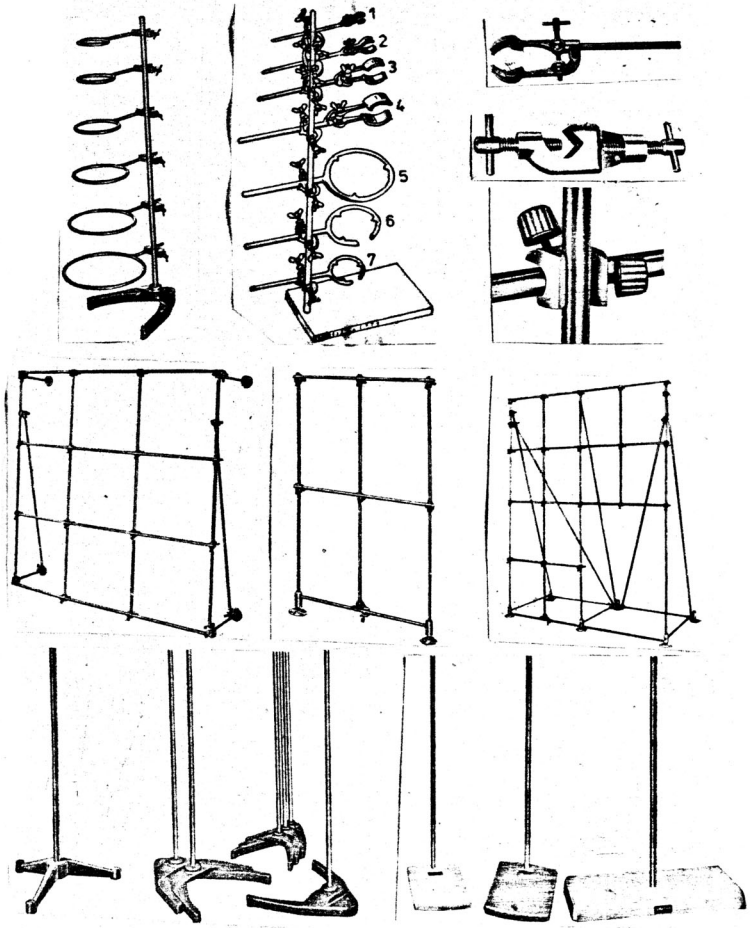
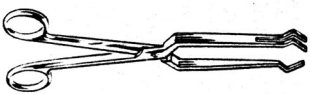


Fig.32. Stative din fier.

Fig. 33 Trepiedul metalic.



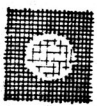
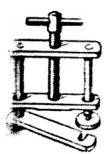
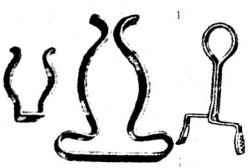


Fig.34.Sită de asbest.

Fig.35. Clestele metalic pentru laborator.





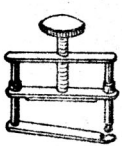
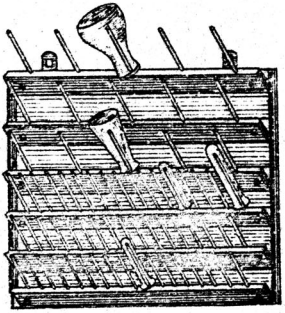
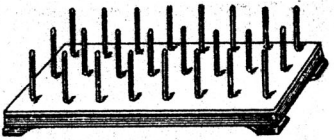
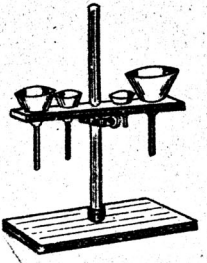
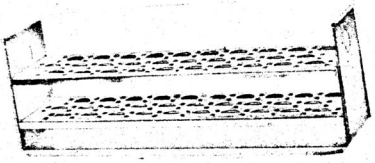


Fig.36. Cleme.









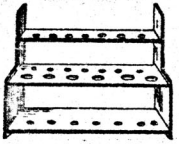


Fig.37. Stative şi suporturi.

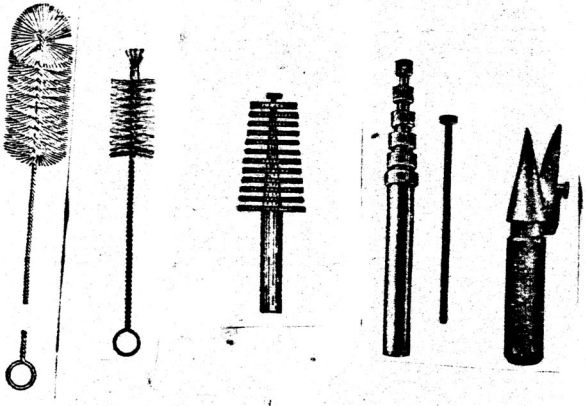


Fig.38.

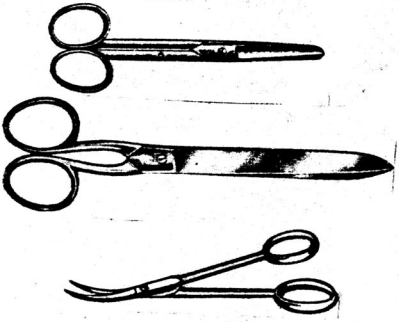


Fig.39.Foarfeci.

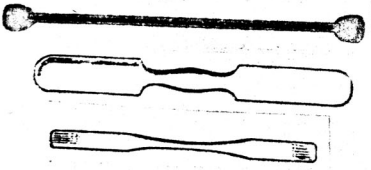


Fig.40.Spatule.

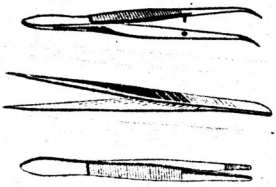
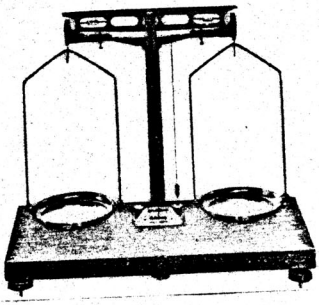
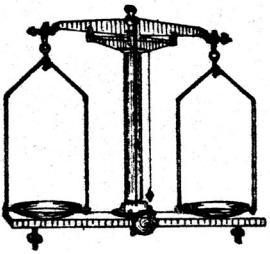
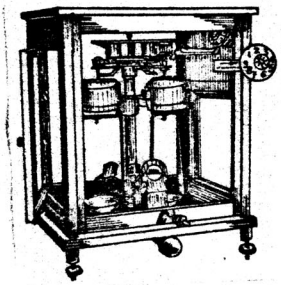
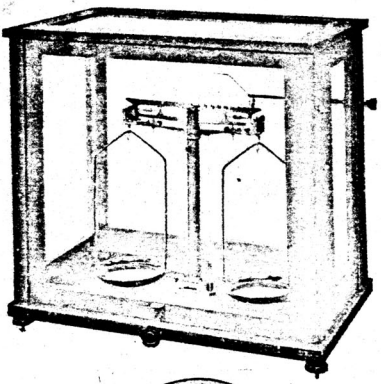


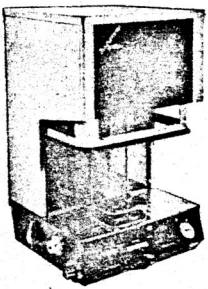
Fig.41. Pensete.











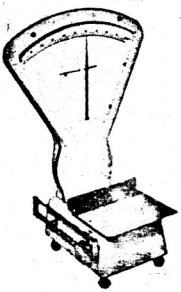


Fig.42. Balanțe.

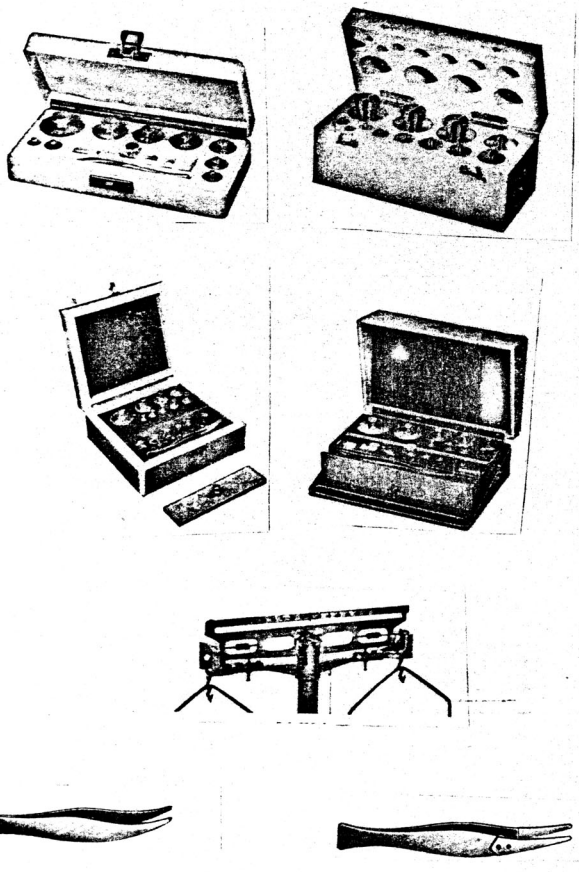


Fig.43. Cutii cu greutăţi, pensete.

tice.

1.6. PROCESE SI OPERATII IN LABORATORUL DE CHIMIE ANORAGANICA

1.6.1. Incălzirea vaselor şi instalaţiilor din laboratorul de chimie anorganică se poate face cu gaz metan sau energie electrică. Gazul metan prezintă avantajul că transmisia căldurii se face repede, flacăra rezultată are o temperatură ridicată şi se poate regla uşor; de la flacără oxidantă (albastră) care în zona centrală atinge temperatura de peste 1500°C (fig. 44) la flacăra reducătoare (roşie).

Cînd se încălzeşte cu energie electrică se foloseşte o serie de aparate de încălzit prezentate mai înainte, care în funcţie de temperatura pe care o poate furniza, se împart în:

- 0 - 100°C băile cu apă şi termostatele;
- 0 - 250°C băile cu nisip, etuvele şi băile cu ulei;
- peste 300°C reşourile, cuptoarele de calcinare şi cuptoarele de topit (convertizoarele) cu vatră sau prin inducţie.

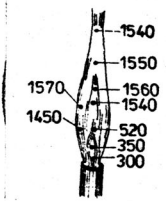


Fig. 44. Structura flăcării becului de gaz pe domenii de temperatură

1.6.2. Măsurarea temperaturii, - precum şi urmărirea ei pe o perioadă de timp se realizează cu ajutorul termometrelor. Unitatea de măsură a temperaturii este gradul (prescurtat grad), corespunzător în diverse scări termometrice practice convenţionale.

Principalele scări termometrice utilizate în practică sînt:

- scara Celsius, la care 0°C corespunde temperaturii de topire a gheţii şi prezintă 100 diviziuni (grad centesimal sau grad Celsius) pînă la temperatura de fierbere a apei (100°C);
- scara Fahrenheit, în care teperatura de topire a gheţii corespunde temperaturii de 32°F, iar temperatura de fierbere a apei 212°F, între cele două temeraturi există 180 diviziuni sau gradul Fahrenheit;
- scara Reaumur, la care temperatura de topire a gheţii este 0°R, iar cea de fierbere a apei de 80°R. Intervalul 0 - 80°R împărţit în părţi egale dă gradul Reaumur °R.

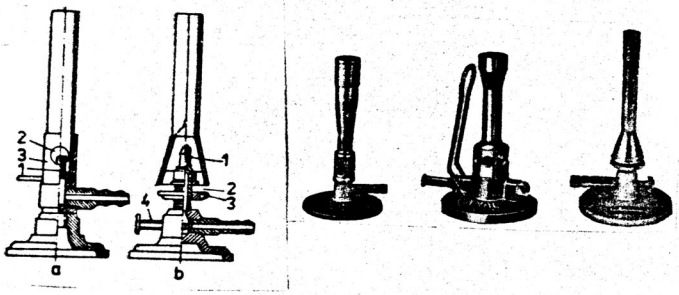


Fig.45. Becuri de gaz.

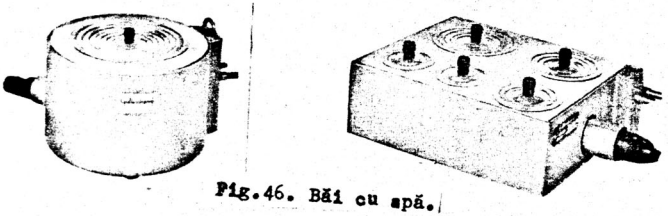


Fig.46. Băi cu apă.

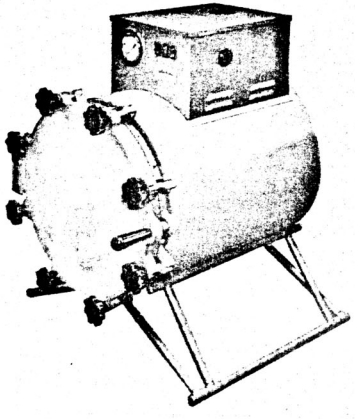


Fig.47. Etuvă cu vid.

Trecerea dintr-o scară în alta a temperaturilor se face cu ajutorul următoarelor relaţii:

$$^{o}C = (^{o}F - 32)\frac{5}{9} ; \qquad (1.5)$$

$$^{o}F = {}^{o}C(5/9) + 32 ; \qquad (1.6)$$

$$^{o}C = {}^{o}R(5/4) ; \qquad (1.7)$$

$$^{o}R = {}^{o}C(4/5) ; \qquad (1.8)$$

La noi în ţară se utilizează curent scara Celsius.

In practica de laborator cel mai des se utilizează scara absolută dedusă pe baza expresiei:

$$T = 273,15 + t \qquad (1.9)$$

rezultată din legea lui Gay-Lussac:

$$V = V_0(1 + \alpha t). \qquad (1.10)$$

Punctul zero al scării absolute se notează cu T^{o}_{o} şi corespunde diviziunii 273,15 cu minus faţă de temperatura de topire a gheţii; temperatura de fierbere a apei este de 373,15° (gradul Kelvin se notează simplu °). Deci:

$$0^{o}K = - 273,15^{o}C \qquad (1.11)$$

Un grad Kelvin este egal cu gradul Celsius.

1.6.3. Instrumente pentru măsurarea temperaturilor

Instrumentele pentru măsurarea temperaturilor sînt: termometrele de sticlă cu lichid (mercur, alcool, toluen, eterul de petrol, pentan etc.); termocuplele (care au la bază efectul termoelectric) şi pirometrele optice (care au la bază dependenţa dintre emisia radiaţiei calorice sau optice de temperatură).

Termometrele de sticlă cu lichid (care au la bază dilatarea termică a lichidului) măsoară temperaturi cuprinse între - 200°C şi + 600°C (domeniu relativ îngust), termocuplele pot măsura temperaturi de pînă la 2400°C, iar cu pirometrele optice de pînă la 3000°C (începînd cu temperatura de 700°C).

In afară de acestea se mai folosesc termometrele manometrice (-60 - +660°C) şi termometrele cu rezistenţă electrică (-200 - +600°C).

In practica de laborator se utilizează termometrele de

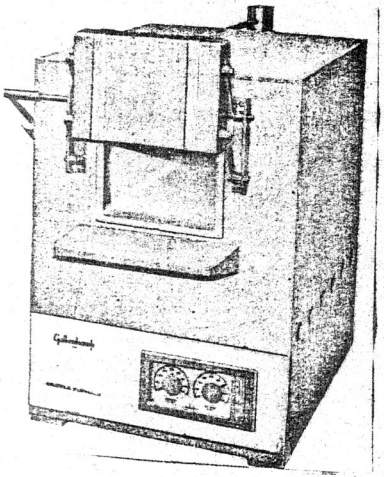


Fig.48. Cuptor de calcinare.

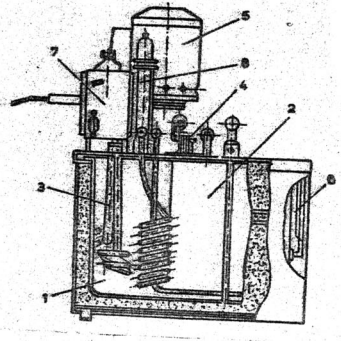


Fig.49. Termostat.

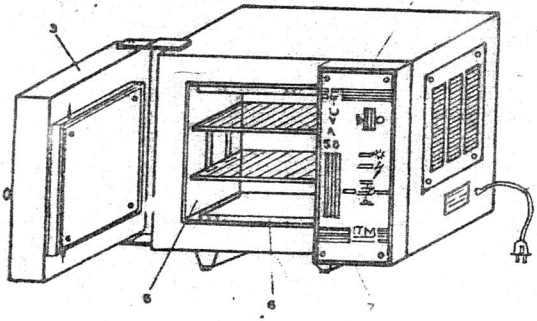


Fig.50. Etuvă cu termoreglare.

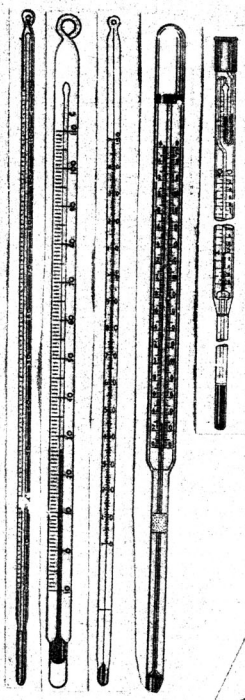


Fig.51. Termometre.

Fig.52. Barometru.

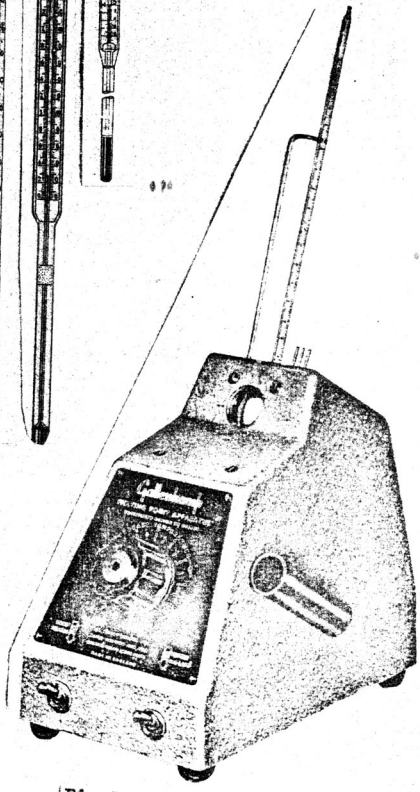


Fig.53. Aparat pentru determinarea punctului de topire.

sticlă cu lichid simple (cu mercur, alcool şi pentan), iar pentru precizii mai mari şi pentru termostatare, termometrele Beckmann.

1.6.4. Filtrarea este operaţia de separare a fazelor dintr-un amestec eterogen lichid-solid, prin trecerea lui peste un strat filtrant, cum ar fi de exemplu hîrtia de filtru, prin care trece numai faza lichidă. In cazul filtrării simple, cînd interesează faza solidă, se confecţionează un filtru simplu (fig. 54), de pe care se scoate uşor precipitatul.

Cînd interesează şi filtratul, iar viteza de filtrare este mică (faza solidă este foarte fină) se utilizează filtrarea la vid (fig. 55).

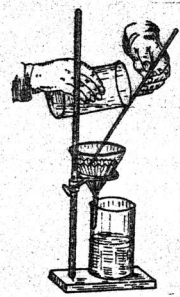


Fig. 54. Filtrarea sistemelor eterogene lichid - solid.

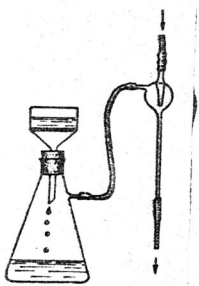


Fig. 55. Filtrarea la vid a sistemelor eterogene lichid - solid.

1.6.5. Decantarea este o altă operaţie de separare a fazei lichide de faza solidă dintr-un sistem eterogen solid - lichid, dar care faza solidă este grosieră. In fig. 56 se prezintă operaţia de decantare a unui precipitat grosier. In cazul în care precipitatul este foarte fin neputînd fi decantat şi nici filtrat se recurge la o altă operaţie - centrifugarea -, folosind centrifugele de mînă sau mecanice.

Fig. 56. Decantarea

1.6.6. Distilarea este operaţia de separare a com-

ponentelor lichide dintr-un amestec omogen sau eterogen. De exemplu apa distilată necesară experienţelor de laborator poate fi obţinută, în mic, cu ajutorul distilatorului din figura 57, format dintr-un balon (1), un deflegmator (2), un termometru(3), un refigerent (4), o alonjă (5) şi un balon Erlenmeyer de culegere (6). Încălzirea se face cu un bec Teclu sau cu un resou, peste care se aşează o sită de azbest.

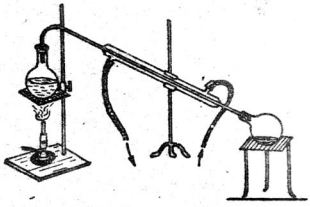


Fig. 41. Operaţia de distilare

1.6.7. Cîntărirea şi măsurarea densităţilor

Cîntărirea este una din operaţiile cel mai des folosite în laboratorul de chimie anorganică şi se efectuează cu ajutorul balanţelor tehnice şi analitice (fig. 42).

In cadrul operaţiei de cîntărire trebuie respectate anumite reguli şi anume:

- substanţele solide, cazul cel mai des întîlnit, se cîntăresc pe sticle de ceas (fig. 9) sau în fiole de cîntărire;
- înainte de începerea cîntăriri se verifică echilibrul balanţei (acul indicator să se afle în poziţia zero cînd balanţa este deschisă şi nu are nimic pe talere);
- obiectele se pun pe talere balanţei numai cînd balanţa este închisă;
- deschiderea şi închiderea balanţei se face încet, deoarece mişcările bruşte distrug muchiile cuţitelor;
- în timpul cîntăririi la balanţa analitică, uşile balanţei trebuie să fie închise, pentru a se evita formarea de curenţi de aer;
- greutăţile se iau, din cutia specială în care se găsesc, numai cu penseta aflată alături de ele.

Balanţa tehnică permite cîntăriri cu o precizie de 10^{-2} g, iar greutatea obiectului este dată de suma greutăţilor de pe talerul drept care echilibrează obiectul(din talerul sting).

Balanţa analitică permite efectuarea de cîntăriri cu o precizie de ordinul 10^{-4}g. In laboratoarele de cercetare se utilizează balanţele analitice automate (cu un singur platan) la care se efectu-

ează cîntăriri cu o precizie de ordinul 10^{-6}g.

Cîntărirea la balanţa analitică se efectuează astfel:

- Se aşează obiectul de cîntărit în centrul platanului stîng al balanţei(care este închisă), iar pe cel drept se pune cu penseta o greutate care corespunde aproximativ greutăţii obiectului.

- Dacă obiectul este mai greu, dar nu cu mult (lucru evidenţiat prin deschiderea balanţei şi urmărirea sensului de în care deviază acul indicator faţă de diviziunea zero a scării gradate) se încearcă echilibrarea balanţei prin adăugarea de greutăţi cu ajutorul călăreţului prin rotirea butonului cu greutăţi de ordinul 10^{-1} g respectiv a celui de 10^{-2} g pînă cînd se ajunge la echilibru balanţei. In acest caz, greutatea obiectului de pe platanul stîng este dată de suma greutăţilor de pe platanul drept din care se scade cele indicate de călăreţ. De exemplu, dacă la cîntărirea unei fiole s-au pus pe taler următoarele greutăţi: o greutate de 10 g, una de 5 g , una de 2 g şi una de 1g, iar călăreţul a fost mutat la diviziunea 4 de pe primul buton şi la diviziunea 6 de pe al doilea buton şi pe scara gradată acul indicator se află la prima diviziune după diviziunea 3, înseamnă că greutatea sa este de :

Fiola (g) = 18 g - 0,4632 g = 17,5368 g

Măsurarea densităţilor lichidelor se efectuează cu ajutorul areometrului sau densimetrului iar pentru solide cu ajutorul picnometrului(fig. 58) pentru solide poroase. Areometru este un tub de sticlă închis la capete şi gol în interior. In partea lui superioară se găseşte o scală, iar în partea inferioară are un rezervor, umplut de obicei cu alice de plumb din care cauză areometrul cufundat într-un lichid stă în poziţie verticală. Areometrul se gradează pentru o anumită temperatură indicată pe scală. Scala are diviziuni corespunzătoare valorii greutăţilor specifice. Folosind o serie de areometre se poate determina repede greutatea specifică a unui lichid.

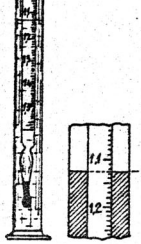


Fig. 58. Măsurarea densităţii lichidelor cu ajutorul areometrului

In acest scop lichidul de cercetat se toarnă într-un cilin-

dru îngust şi uscat cu capacitate de 250 ml. In prealabil, lichidul se încălzeşte sau se răceşte pînă la temperatura indicată în tabelele de greutăţi s specifice. Areometrul curat şi uscat se cufundă în cilindrul cu soluţie, astfel ca să nu se atingă de pereţii vasului, şi se notează diviziunea de pe scală corespunzătoare nivelului lichidului din cilindru (fig. 58). Scala se citeşte de sus în jos cu o precizie de ±0,003.

Cu ajutorul greutăţilor specifice se poate determina concentraţia soluţiilor prin u-

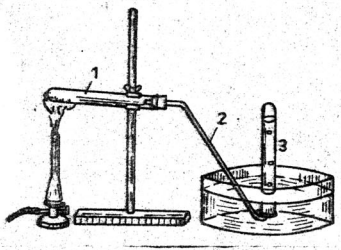


Fig. 59. Culegerea unui gaz sub apă (în cazul descompunerii unei substanţe).

tilizarea tabelelor.

1.6.8. Alte operaţii efectuate în laboratorul de chimie anorganică.

In continuare vor fi ilustrate, prin desene, diferite operaţii efectuate în laborator.

Culegerea unui gaz sub apă poate fi efectuată cu ajutorul instalaţiilor din fig. 59 şi 60, care pot fi uşor realizate în laborator.

Culegerea într-o eprubetă a unui gaz mai uşor decît aerul poate fi realizată cu instalaţia din fig. 61, iar a unui gaz mai greu decît aerul,

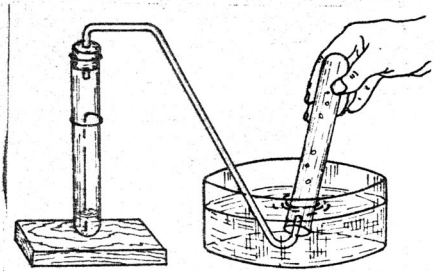


Fig. 60. Culegerea unui gaz sub apă (cazul cînd gazul se obţine dintr-o reacţie în sistem apos).

cu instalaţia din fig. 62.

Pentru identificarea unui gaz rezultat dintr-o reacţie cu ajutorul unui reactiv, putem folosi instalaţia din fig. 63.

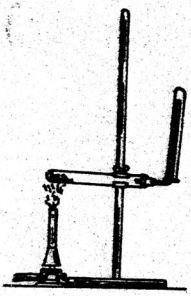


Fig. 61. Culegerea unui gaz mai uşor ca aerul.

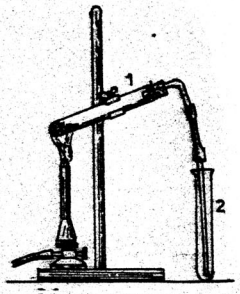


Fig. 62. Culegerea unui gaz mai greu ca aerul

Prepararea unor mici cantităţi de gaze (H_2S, Cl_2, CO etc.) necesare unor reacţii care au loc în alte eprubete poate fi realizată în instalaţii de forma celei din fig. 64.

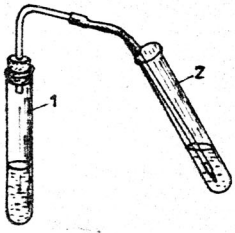


Fig. 63. Indentificarea unui gaz cu ajutorul unui reactiv(din eprubeta 2).

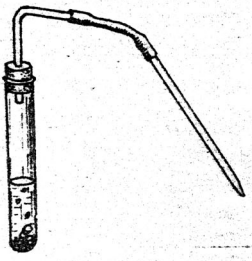


Fig. 64. Prepararea unei cantităţi mici de gaz.

In cazul preparării unor mari cantităţi de gaze (CO_2, H_2S HCl etc.), se poate utiliza aparatul Kipp (fig. 16).

La obţinerea unor gaze (HCl, CO etc.) care rezultă din reacţia dintre o substanţă solidă (NaCl, $H_2C_2O_4$) şi alta lichidă (H_2SO_4 conc.), pot fi folosite instalaţiile din figurile 65 şi 66. La începutul experienţei se dă drumul încet la substanţa lichidă şi abia după aceea, începe încălzirea. Pe această cale pot fi preparate SO_2, HCl sau amoniacul.

Pentru studiul proprietăţilor absorbente ale cărbunelui activ se va utiliza sistemul de vase din figura 67.

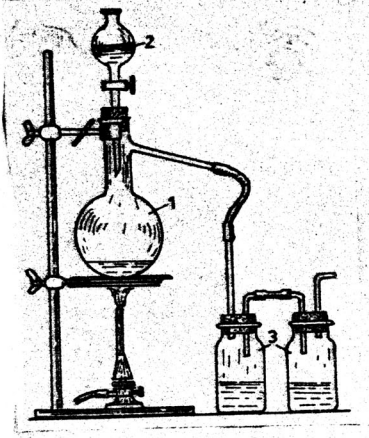


Fig. 65. Instalație pentru obținerea unei cantități mari de gaz. 1-balon Würtz, 2-pîlnie picurătoare(de separare), 3-vase de spălare.

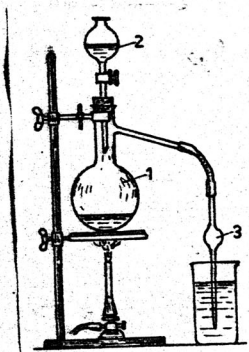


Fig. 66. Instalație pentru obținerea unei cantități mai mari de gaz. 1-balon Würtz, 2 pîlnie picurătoare, 3-bulă deflegmatoare.

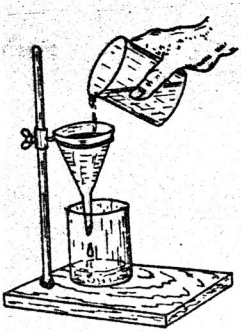


Fig. 67. Sistem de vase pentru studiul proprietăților absorbante a cărbunelui activ sau altor materiale poroase.

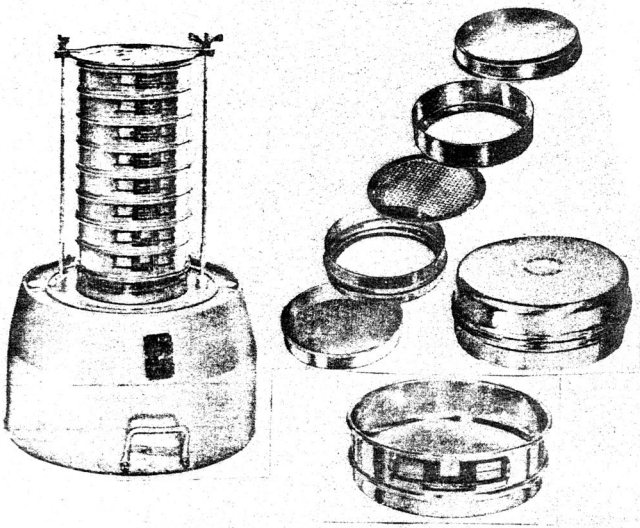


Fig.68. Site vibratoare.

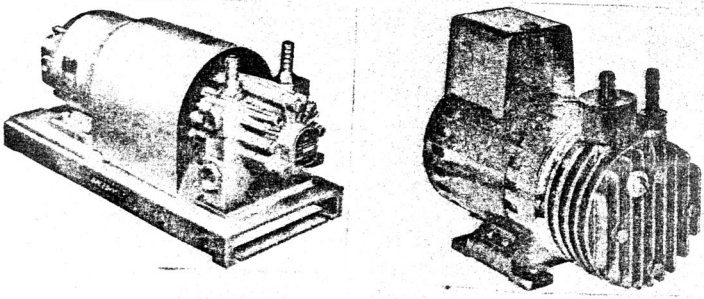
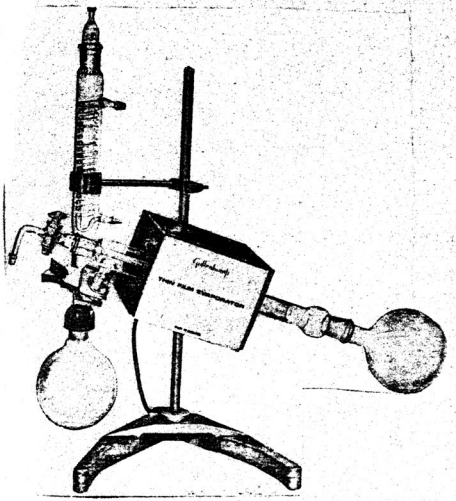
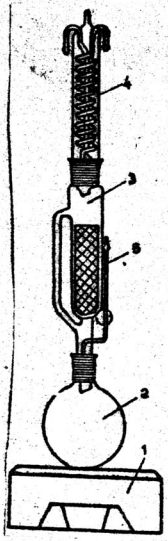
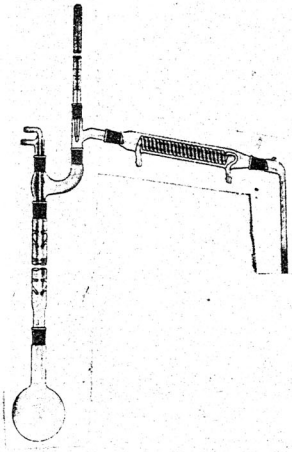


Fig.69. Pompe de vid.







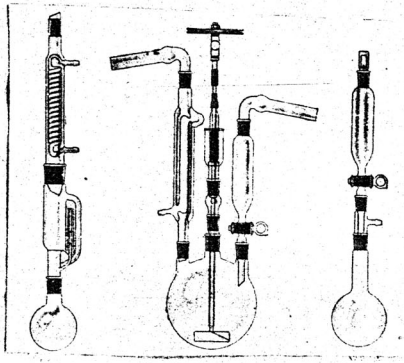


Fig.70. Aparate pentru separări de lichide miscibile.

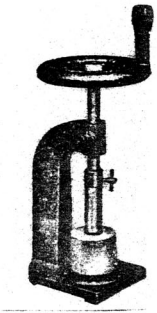
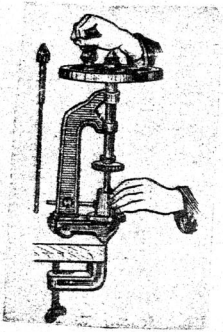


Fig.71.Perforator



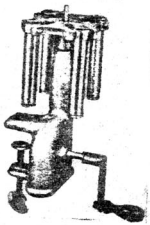


Fig.72. Centrifugă manuală.

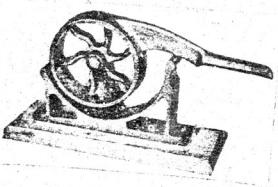
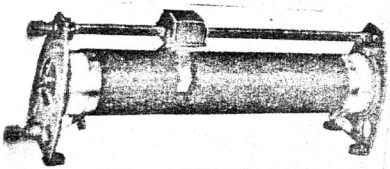


Fig.73.Concaşor.



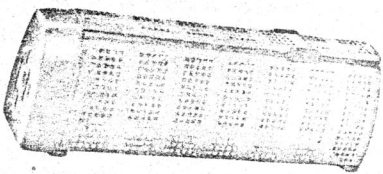


Fig.74. Reostate.

1.7. CHESTIONAR

1. Descrieţi masca contra gazelor CM tip 1974 ?

2. Cum se lucrează cu substanţele toxice care emană vapori, gaze sau aerosoli toxici?

3. Descrieţi echipamentul de lucru pentru laboratorul de chimie anorganică.

4. Care sînt măsurile care se iau la montarea, respectiv demontarea unei instalaţii din sticlă?

5. Ce măsuri se vor lua cînd se simte scăpări de gaze în laborator?

6. Cum se păstrează şi manipulează metalele alcaline, fosforul alb şi mercurul?

7. Cum se miroase o substanţă?

8. Descrieţi modul de folosire a becurilor de gaze.

9. Cum se prepară un amestec de substanţe oxidante cu alte substanţe?

10. Cum se diluează acidul sulfuric concentrat?

11. Executaţi o filtrare, o decantare şi centrifugarea unui precipitat (de ex. $BaSO_4$).

12. Efectuaţi cîntărirea unui obiect la balanţa tehnică şi apoi la cea analitică. Ce constataţi?

13. Pe balanţa tehnică s-au cîntărit două probe; una de 1 g şi cealaltă de 10 g. Pentru care eroarea relativă de cîntărire este mai mare?

14. Se poate nota pe areometru conţinutul procentual al unei soluţii în locul greutăţii specifice?

Capitolul II

SUBSTANTE PURE SI IN AMESTEC
CA SISTEME INTEGRALE SI RESPECTIV SUMATIVE
- SEPARAREA SI PURIFICAREA LOR -

2.1. SUBSTANTE CHIMICE

Amestec mecanic şi compus chimic. Compoziţia substanţelor. Element chimic şi substanţe compuse. Sisteme integrale şi sumative - structura lor. Formula chimică. Purificarea substanţelor chimice şi determinarea gradului de puritate.

In investigarea substanţelor chimice sînt necesare o serie de noţiuni, ce permit o anumită ordine în numărul mare de substanţe rezultate la combinarea a cca 100 elemente chimice, cît şi a amestecurilor lor în variate forme.

2.1.1. Compoziţia substanţelor chimice

Atomii din seria elementelor chimice dau interacţii cu formare de molecule sau ioni, în cadrul a diverse substanţe chimice. Există şi cazuri cînd interacţiile dintre atomi sînt slabe, iar substanţele chimice respective păstrează în compoziţia lor atomi.

Aşadar, în compoziţia substanţelor chimice se pot afla molecule, ioni şi în unele cazuri atomi.

Compoziţia unei molecule reprezintă şi pe cea a substanţei chimice corespunzătoare.

Natura şi numărul atomilor care formează o moleculă se notează într-un sistem simbol - indice şi care reprezintă o formulă chimică. De exemplu: O_2, He, P_4, H_2O, NH_3, SO_2, H_3PO_4 etc.

Compuşii ionici dau reţele cristaline, cu o structură în care ionii pozitivi alternează cu cei negativi. In astfel de reţele nu se disting molecule, iar formula chimică a unei substanţe ionice dă natura şi raportul ionilor componenţi. De exemplu: NaCl, KI, LiF, CaS, Na_2C_2, CsF etc.

Gazele inerte: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn au în compoziţia lor atomi.

In diversitatea corpurilor care ne înconjoară, în condiţii obişnuite, substanţele chimice se pot prezenta în starea de agre-

gare gazoasă, lichidă sau solidă.

Stările de agregare se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăţi fizice, iar prin absorbţie sau degajare de căldură substanţele pot trece de la o stare de agregare la alta. Fiecare substanţă posedă proprietăţi fizice şi chimice caracteristice, independent de starea de agregare.

2.1.2. Substanţe chimice ca sisteme integrale

Un ansamblu de elemente, de exemplu corpuri şi altele, care se află în interdependenţă şi formează un întreg se numeşte sistem.

In natură, materia se organizează în sisteme tot mai complexe, de diferite niveluri. Astfel, în seria:

nuclee atomice ⟶ atomi ⟶ molecule ⋯⟶ cristale etc,

fiecare sistem este format din obiecte de nivel inferior; tabelul 1.

Tabelul 1. Cîteva niveluri de organizare a materiei în microcosmos*

Nivelul	Dimensiunea obiectelor (cm)	Observaţii
Molecular	$\cdots 10^{-6} - 10^{-8}$	Nivelul atomo-molecular, ce stă la baza compoziţiei substanţelor chimice - ca sisteme integrale.
Atomic	10^{-8}	
Nuclear	10^{-12}	Nivelul subatomic
Particule elementare	10^{-14}	

*) In sensul dimensiunilor mari se distinge nivelul macroscopic (al obiectelor ce se văd cu ochiul liber), nivelul planetar, galactic şi altele.

In general, substanţele în natură nu se găsesc izolate şi nici în stare pură, ci ele se prezintă sub formă de amestecuri. Amestecurile pot fi formate din două sau mai multe substanţe, solide, lichide sau gazoase, formînd un tot care poate să apară omogen sau eterogen.

Intr-un amestec eterogen numit şi amestec mecanic, diferiţi componenţi nu-şi pierd proprietăţile lor chimice sau fizice, iar componenţii pot fi deosebiţi cu ochiul liber sau cu instrumente optice (lupă, microscop etc.).

Atunci cînd cu ochiul liber sau înarmaţi cu instrumente optice nu mai putem distinge componenţii sistemului (amestecului),

avem un amestec omogen sau o substanţă omogenă din punct de vedere fizic.

Dacă o substanţă este aparent omogenă din punct de vedere fizic, din punct de vedere chimic poate fi o substanţă impură, un amestec, de exemplu apă şi alcool.

O substanţă pură avem atunci cînd se determină pentru ea o omogenitate absolută, adică atît proprietăţile fizice cît şi chimice sînt aceleaşi în întrega sa masă.

O substanţă pură poate fi la rîndul ei, din punct de vedere al compoziţiei chimice, omogenă (element chimic) sau eterogenă (combinaţie chimică).

Pentru a simplifica lucrurile se introduc noţiunile de sisteme integrale şi sumative.

Sistemele cu interacţiuni şi conexiuni de structură între componenţi, ce se manifestă ca un întreg faţă de mediul înconjurător se numesc i n t e g r a l e. Intr-un sistem integral apar noi proprietăţi faţă de părţile sale componente.

Substanţele chimice ca O_2, He, H_2O, NH_3, SO_2, H_3PO_4 etc, constitue sisteme integrale. In compoziţia apei se află atomi de hidrogen şi oxigen legaţi covalent în molecula H_2O, ce se manifestă ca un întreg. La apă apar noi proprietăţi faţă de cele ale elementelor componente. Descompunerea apei implică un **sport** energetic pentru a rupe legăturile chimice dintre atomii de oxigen şi cei de hidrogen.

Sistemele în care părţile componente se limitează doar la simpla lor coexistenţă se numesc s u m a t i v e.

De exemplu, amestecul unor substanţe chimice ca Fe_2O_3, Al_2O_3, $CaCO_3$ etc. dintr-o rocă, ce-şi păstrează proprietăţile, constituie un sistem sumativ.

De asemenea, există şi sisteme care aparent par integrale, dar ele sînt formate din două sau mai multe faze alotropice repartizate statistic în soluţia solidă. De exemplu, dioxidul de mangan reprezintă amestecuri de două sau mai multe varietăţi de modificaţii cristaline, care îi conferă neomogenităţi în structura cristalină, comportîndu-se ca un sistem sumativ. In marea lor majoritate oxizii nestoechiometrici anhidri sau hidrataţi se comportă ca sisteme sumative.

2.1.3. Structura sistemelor

In principiu, orice corp prezintă o structură. Structura re-

flectă organizarea internă a unui sistem atît sub aspect geometric cît şi funcţional, dinamic. Aspectul geometric priveşte aşezarea în spaţiu a elementelor componente sistemului, iar cel funcţional priveşte interacţiile dintre aceste elemente, legăturile lor reciproce.

De exemplu, prin structura unei molecule se înţelege atît geometria realizată de atomii ei componenţi cît şi legăturile chimice dintre aceştia, care asigură stabilitatea moleculei.

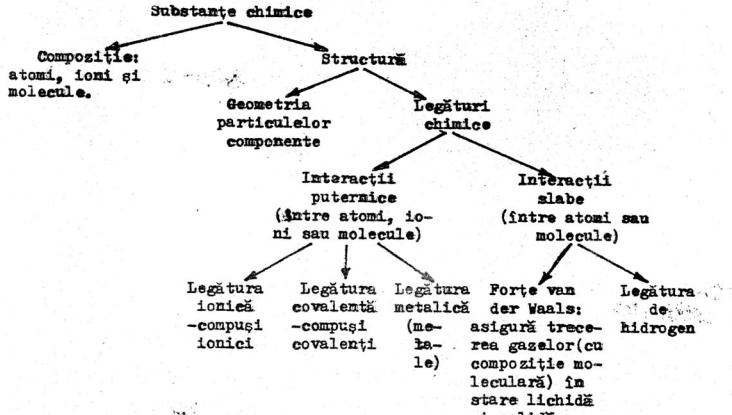


Figura. 75. Structura sistemelor

2.1.4. Substanţe simple şi compuse

Substanţele chimice formate din atomi de aceeaşi specie (cu acelaşi Z) se numesc substanţe simple

Exemple: O_2, Cl_2, P_4, H_2, N_2, He, S_8 etc.

Oxigenul, un element chimic cu Z = 8 se află sub forma a două substanţe simple (stări alotropice) şi anume: oxigenul, cu molecula O_2 şi ozonul, cu molecule O_3.

Substanţele chimice formate din atomi de specii diferite se numesc substanţe compuse sau combinaţii chimice

Exemple: H_2O, NH_3, SO_2, H_3PO_4, KI etc.

Regruparea atomilor, ionilor sau moleculelor, cu schimbarea legăturilor chimice, conduce la formarea unor noi substanţe chimi-

ce. Aşadar, transformarea chimică (printr-o reacţie chimică) a unei substanţe implică modificări la nivelul ei atomo-molecular. Într-o reacţie chimică unele substanţe dispar, aşa-numiţi reactanţi şi pe seama lor apar noi substanţe chimice, numite produşi de reacţie.

O reacţie chimică se reprezintă printr-o ecuaţie chimică, care dă raportul cantitativ de combinare, respectiv:

$$r\,R = pP \qquad (2.1)$$

în care: R - reactanţi, P - produşi de reacţie, iar r şi p coeficienţi stoechiometrici.

În legătură cu substanţele simple şi compuse interesează reacţiile de analiză şi sinteză chimică.

Prin reacţie de analiză, respectiv de descompunere chimică, combinaţiile chimice sînt trecute în produşi tot mai simpli, ajungînd la substanţe simple.

Exemple:

- la cald, $HgO = Hg + 1/2O_2$
- prin electroliză, $NaCl = Na + 1/2Cl_2$
- sub acţiunea unei cuante de lumină, $h\nu$,

$$AgBr = Ag + 1/2Br_2$$

Limita de devizibilitate pe cale chimică (cu energiile implicate) o constitue deci atomul.

Prin reacţii de sinteză chimică se obţin substanţe mai complexe, formate din mai multe specii de atomi şi numite combinaţii chimice.

Exemple:

- în condiţii obişnuite, $NH_3 + HCl = NH_4Cl$
- la cald, presiune şi altele, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
- sub acţiunea unei cuante de lumină, $h\nu$,

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

Fig. 76.

2.1.5. Sisteme sumative de substanțe chimice

In natură substanțele chimice nu se găsesc în stare pură, ci sub formă de amestecuri - sisteme sumative.

Sistemele sumative sînt formate din două sau mai multe substanțe pure solide, lichide sau gazoase. Acestea pot forma o singură fază sau mai multe. In cazul în care sistemul sumativ e constituit dintr-o singură fază, avem de a face cu un sistem sumativ omogen, iar cînd conține mai multe faze, avem un sistem sumativ eterogen.

2.1.5.1. Sisteme sumative omogene*

Cîteva exemple de sisteme sumative întîlnite în natură sînt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Exemple de sisteme sumative omogene

Sisteme sumative	Mediu de dispersie (dispersantul)	Mediu dispers (dispersatul)	Exemple
SOLIDE	solid	solid	aliajele, sticla,
	solid	lichid	cristalohidrații,
	solid	gaz	incluziuni gazoase în aliaje (H_2)
LICHIDE	lichid	solid	H_2O-NaCl, H_2O-KI
	lichid	lichid	C_6H_6-$C_{10}H_8$, apă - alcool,
	lichid	gaz	apă-CO_2, apă-HCl,
GAZOASE	gaz	gaz	aerul, gazul de sinteză, gazele de sondă.

2.1.5.2. Sisteme sumative eterogene

Sistemele sumative eterogene sînt cele mai răspîndite, ele se întîlnesc aproape în toate corpurile de pe Terra.

In tabelul 3 se prezintă cîteva exemple de sisteme sumative eterogene.

---

*) sistemele sumative omogene vor fi tratate pe larg la capitolul soluției.

Tabelul 3. Tipuri de sisteme sumative eterogene

Sistemul sumativ	Componenta majoră	Componenta minoră	Exemple
SOLIDE	Solid	Solid	Mineralele, nisipul,
	Solid	lichid	mămăliga, drojdia de bere etc. (geluri)
	solid	gaz	gaze adsorbite pe suport solid(cataliză)
LICHIDE	lichid	solid	tulbureala,(suspensii)
	lichid	lichid	laptele (emulsii)
	lichid	gaz	Spumele
GAZOASE	gaz	solid	praf, fum, etc.
	gaz	lichid	nori, ceaţa etc.

Pentru ca să putem determina proprietăţile unei substanţe, ea trebuie să fie pură. Deci, prima grijă şi prima operaţie făcută de un chimist este izolarea dintr-un sistem sumativ a substanţelor pure ce formează acel sistem. Toate metodele care permit izolarea susbstanţelor pure constitue analiza imediată sau purificarea.

Procedeele de purificare se pot împărţi în două categorii principale:

a) procedee fizice, care sînt şi cele mai numeroase şi care utilizează diferitele proprietăţi şi fenomene fizice (mai ales cele cu schimbare de fază) şi
b) procedee chimice.

2.1.6. Substanţe pure şi proprietăţile lor

O substanţă chimică care se supune analizei sau se utilizează în diverse analize şi sinteze chimice, presupune implicit puritate, adică lipsa altor substanţe care s-o impurifice şi să-i influenţeze proprietăţile.

O substanţă pură conţine o singură specie moleculară şi posedă anumite proprietăţi fizice constante, numite şi constante fizice(de ex. punctul de topire, punctul de fierbere, densitatea, indicele de refracţie etc.). Substanţa pură prezintă aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice în toată masa sa şi este caracterizată prin compoziţie chimică bine determinată, fiecare

una aceeași, indiferent de procedeul prin care s-a obținut.

Puritatea substanțelor depinde de exactitatea procedeelor aplicate pentru separare și purificare; cu cît procedeul este mai bun cu atît gradul de puritate este mai mare.

Cu toate progresele realizate în sinteza chimică, nu trebuie să se creadă că noțiunea de substanță pură exclude prezența unor cantități infime de impurități. Noțiunea de puritate a substanțelor este de altfel relativă. Niciodată nu se obține o substanță perfect pură, de aceea practic (în sens chimic) o substanță pură este acea substanță care conține o cantitate atît de mică de impurități, încît prezența lor să nu influențeze valoarea constantelor fizice ale substanței respective și deci să nu împedice utilizarea ei în anumite scopuri. Dacă pentru anumite scopuri, 1% impurități poate reprezenta substanță pură, pentru altele, care necesită o purificare avansată pînă la 1 parte (în greutate) per milion părți substanță pură (ppm), este o substanță impură.

Cantitatea admisă de impurități conținute într-un produs oarecare se reglementează prin standarde, care asigură o calitate determinată a produsului.

Astfel, pentru dioxidul de mangan activ utilizat ca electrolit solid în condensatoarele cu tantal, standardul admite următoarele cantități de impurități:

- MnO_2% minim = 9$
- Fe^{3+}% maxim = 0,001
- Na^+ % maxim = 0,003
- Cu^{2+}% maxim = 0,002
- Cl^- % maxim = 0,010
- SO_4^{2-}% maxim = 0,005
- NO_3^- % maxim = 0,050

Pentru unii reactivi, în funcție de calificare, standardul admite cantități diferite de impurități. Astfel, pentru hidroxidul de sodiu, ca reactiv avem următoarele grupe de calificare:

impuritatea	pur	pro-anal.	chimic-pur
cloruri	0,025	0,01	0,005
sulfați	0,03	0,01	0,005
fosfați	0,01	0,003	0,005
SiO_2	0,1	0,02	0,02
metale grele	0,003	0,003	0,003
Na_2CO_3	4	2	1

Deci, substanțele chimice (reactivii) pot prezenta diferite grade de puritate, în funcție

de cantitatea de impurităţi pe care o conţine, cu alte cuvinte substanţele reale sînt mai mult sau mai puţin pure.

Substanţele considerate ca fiind cele mai pure sînt acelea calificate ca substanţe "chimic pure". Impurităţile din aceste substanţe sînt foarte mici şi pot fi determinate numai prin metode speciale de analiză.

Substanţele calificate cu "pur pentru analiză (p.a.) conţin impurităţi în cantitate ce nu împedică utilizarea lor în lucrările de chimie analitică.

Substanţele calificate ca "pure" conţin o cantitate mai mare de impurităţi, iar produsele "tehnice" sînt cele mai impure, dar au avantajul că sînt şi cele mai ieftine.

2.1.7. Purificarea substanţelor şi determinarea gradului de puritate

Deoarece prezenţa impurităţilor provoacă dificultăţi şi erori în analiză şi sinteză, purificarea substanţelor chimice este una din cele mai importante operaţii din chimie, precum şi stabilirea condiţiilor optime de folosire a acestora în cadrul altor procese.

Metodele de purificare, ca şi metodele de stabilire a purităţii substanţelor sînt deosebit de pretenţioase şi se impun a se aplica judicios în strînsă legătură cu proprietăţile şi natura substanţei în cauză. De asemenea, natura şi proprietăţile impurităţilor, constituie un criteriu de bază în alegerea metodei pentru purificare. În mod obişnuit, pentru o purificare corespunzătoare, nu se aplică numai un procedeu, ci mai multe.

In funcţie de exigenţele privind puritatea substanţelor, metodele de purificare pot fi aplicate izolat, concomitent, succesiv, o dată sau de mai multe ori. De exemplu, pentru realizarea purificării cît mai avansate a titanului s-au aplicat mai multe metode de purificare şi anume: extracţia în solvenţi a poliacizilor, adsorbţia impurităţilor şi legarea acestora sub formă de impurităţi sau prin hidroliză, descompunerea TiI_4 (metoda van Arkel de Böer) şi altele.

Cînd se procedează la purificarea unei substanţe se vor lua în considerare următoarele criterii: starea de agregare a substanţei, natura impurităţilor, natura substanţei, scopul

urmărit (gradul de puritate), funcţie de care se aleg una sau mai multe din metodele de purificare.

In cazul în care purificarea şi stabilirea purităţii s-a făcut în condiţii optime, se impune o grijă permanentă pentru evitarea impurificării acesteia, printr-o păstrare şi manipulare corespunzătoare.

2.1.7.1. Metode de purificare a substanţelor

Alegerea metodei de purificare depinde, după cum am văzut, de natura sistemului sumativ. In acest sens, vom descrie cele mai importante metode de purificare folosite pe sisteme.

2.1.7.1.1. Sisteme sumative omogene şi eterogene solide

1. Sublimarea constă în separarea unei componente din sistem prin trecerea ei în stare de vapori urmată de condensarea acestora.

Metoda se aplică unui număr restrîns de substanţe: iodul, naftalina, comforul, acidul benzoic şi benzoaţii, clorura mercurică, clorura de amoniu, anhidrida arsenioasă, anhidrida ftalică etc. Sublimarea permite obţinerea unui grad de puritate de peste 98 - 99%. Se poate aplica atît la sisteme solide eterogene cît şi pentru sisteme omogene.

2. Solubilizarea permite separarea unei componente din sistem prin solubilizarea ei într-un solvent specific. Metoda este cunoscută şi sub denumirea de dizolvarea selectivă sau fracţionată. Este mult utilizată la sistemele eterogene. De exemplu, floarea de sulf se poate separa de pilitura de fier, prin dizolvarea sulfului în sulfură de carbon. Fierul se filtrează, soluţia se evaporă la nişă şi se obţine sulful purificat.

3. Recristalizarea este procedeul de separare a unei substanţe solide dintr-un sistem sumativ solid prin dizolvarea acesteia, urmată de cristalizarea substanţei ca atare, respectiv, separarea din soluţia mumă (sau din topituri) prin evaporarea solventului, răcirea soluţiei sau schimbarea solventului cu un nesolvent.

Este metoda cea mai folosită.

In mod teoretic ar trebui să cristalizeze numai substanţa pură, iar impurităţile să rămînă în soluţia mumă. Practic însă, impurităţile sînt parţial antrenante în reţeaua cristalină şi atunci pentru obţinerea unei substanţe pure se impune o recristalizare sau recristalizare fracţionată.

O influenţă foarte mare asupra cristalizării o are procesul de hidratare datorită căruia, una sau mai multe molecule de

solvent, care se separă din soluţie, se leagă de una sau cîteva molecule de substanţă care cristalizează.

Datorită hidratării, substanţa se separă din soluţie sub formă de hidraţi cu o formă definită.

Condiţie de cristalizare este ca soluţia să conţină o cantitate de substanţă dizolvată mai mare decît cea corespunzătoare solubilităţii sale (suprasaturată) la temperatura dată, cunoscînd relaţie dintre solubilitatea substanţei şi temperatură se poate realiza procesul de cristalizare. Răcind soluţia sau eliminînd din soluţie o parte din solvent prin evaporare sau fierbere, soluţia devine suprasaturată şi o parte din substanţa dizolvată trece în fază solidă formînd cristale. Un proces asemănător se obţine prin schimbarea raportului dintre solvent cu un nesolvent selectiv (care este solvent pentru impurităţi).

Cristalizarea implică două perioade, perioada de formare a germenilor cristalini şi cea de creştere a cristalelor. Viteza de creştere a germenilor (viteza de nucleaţie) este diferită de viteza de creştere a cristalelor.

Recristalizarea constă în:

- aducerea substanţei în soluţie cu ajutorul unui solvent potrivit*şi obţinerea unei soluţii saturate la temperatură ridicată;
- îndepărtarea impurităţilor insolubile prin filtrare;
- separarea substanţei din soluţie sub formă cristalină, prin răcire, concentrare prin evaporarea solventului sau schimbarea raportului dintre solvent cu un nesolvent;
- separarea cristalelor formate prin filtrare.

2.1.7.1.2. Sisteme sumative lichide

1. Distilarea permite separarea unei componente lichide dintr-un sistem sumativ prin trecerea ei în stare de vapori, urmată de condensarea acesteia. Se poate aplica atît pentru separarea şi purificarea unei substanţe dintr-un sistem omogen cît şi din unul eterogen. Separarea şi purificarea lichidelor se poate face prin distilare simplă sau distilare fracţionată, aplicîndu-se o metodă sau

---

*) Solventul trebuie să nu descompună substanţa activă şi să aibă punctul de fierbere mai mic decît punctul de fierbere sau de descompunere al substanţei, iar în cazul utilizării metodei de cristalizare prin răcire, să prezinte solubilitatea la cald mult mai mare decît la temperatura ordinară, pentru substanţa activă.

alta în funcţie de natura sistemului şi substanţei, de posibilităţile de aplicare şi de gradul de puritate dorită.

Distilarea se poate face la presiune normală sau la presiune scăzută (cînd substanţa prezintă punct de fierbere foarte ridicat sau se descompune înainte de a ajunge la fierbere).

2. Cromatografia constă în separarea secvenţională a unor componenţi dintr-un sistem sumativ lichid pe baza diferenţei de migrare într-un substrat poros, urmată de reluarea acestora cu ajutorul unui eluent şi culegerea lor separată. Metoda este mai mult folosită ca metodă de analiză prin separare. Se utilizează trei metode de separare prin cromatografie:

- cromatografia pe hîrtie sau pe placă;
- cromatografia pe coloană cu schimbători de ioni;
- gaz-cromatografia.

3. Electroforeza constă în separarea componentelor unui sistem cu ajutorul curentului electric.

2.1.7.2. Alte metode utilizate pentru sisteme sumative eterogene

1. Filtrarea liberă şi sub vacum utilizată la separarea unei componente solide de alta lichidă.

2. Decanterea ca şi filtrarea se foloseşte la separarea unei componete solide de una lichidă, dar cu condiţia ca solidul să prezinte un gradient de depunere(sedimentare) ridicat. Decantarea se poate realiza prin transvazarea sau sifonarea lichidului de deasupra sedimentului.

3. Extractia selectivă a unei substanţe dintr-o soluţie sau sistem sumativ omogen cu ajutorul unui solvent care este nemiscibil cu sistemul respectiv. Se utilizează pîlnia separatoare sau extractoarele.

4. Centrifugarea la separarea unei componente din sisteme lichid-solid sau lichide eterogene, pe baza diferenţei de densitate.

5. Separarea gravitaţională, magnetică, cernerea şi vînturarea sînt metode care se utilizează la separarea componentelor unui sistem eterogen solid pe baza diferenţei de greutate sau a altei proprietăţi cum ar fi acţiunea în cîmp magnetic.

2.1.7.3. Gradul de puritate şi determinarea lui

Gradul de puritate reprezintă cît la sută din substanţă este substanţă activă (pură). Deci,

100 g subst. conţine.... x g subst.activă şi 100 - x g impurităţi

unde x reprezintă gradul de puritate sau mai pe scurt puritatea substanţei respective.

Pentru verificarea sau determinarea purităţii unei substanţe se folosesc metode fizice şi chimice.

Metodele fizice au la bază măsurarea sau determinarea unei constante fizice, ca punctul de topire, punctul de fierbere, conductibilitatea molară, indicile de refracţie, densitatea etc.

Metodele chimice au la bază analiza chimică şi redau conţinutul procentual de substanţă pură şi a celorlalte componente considerate impurităţi. Metodele chimice sînt metode distructive care constau în tratarea unei anumite cantităţi de substanţă cu un reactiv sau un set de reactivi (secvenţional), iar compoziţia se determină din cantitatea în greutate sau volume de substanţă nouă rezultată din reacţie sau din consumul de reactiv.

2.2. LUCRARI DE LABORATOR PRIVIND PURIFICAREA SI DETERMINAREA GRADULUI DE PURITATE AL SUBSTANTELOR

2.2.1. Lucrarea Nr. 1

Recristalizarea prin concentrare

a) Partea teoretică Metoda se aplică la purificarea substanţelor dintr-un sistem sumativ solid eterogen sau dintr-o soluţie care conţine dizolvată substanţa respectivă.

Concentrarea soluţiei se realizează prin îndepărtarea solventului. Această operaţie se va face lent, în timp îndelungat, pentru a nu scădea gradul de puritate a cristalelor.

Metoda speculează proprietatea cristalelor de a nu se impurifica în perioada de creştere, cu alte specii cationice sau anionice. Din această cauză soluţiile nu se vor evapora pînă la sec; se va păstra o mică cantitate din soluţia mumă, care conţine dizolvate celelalte specii (ionice) solubile, pe care o vom decanta cu atenţie. Evaporarea solventului se poate face liber în aer sau pe baie de apă. In primul caz, procesul durează mai mult, dar cris-

talele sînt mari, se pot decanta sau filtra uşor. Singurul dezavantaj al metodei de evaporare liberă în aer este aparatura voluminoasă.

Etapele metodei sînt: cîntărirea probei (m_1), dizovarea ei într-un solvent ieftin (de obicei apa) şi pur, filtrarea impurităţilor insolubile, evaporarea solventului pînă aproape de sec, decantarea sau filtrarea, uscarea cristalelor, cîntărirea şi determinarea gradului de puritate.

Metoda se aplică substanţelor la care diferenţa între solubilitatea la fierbere şi cea la rece este mică

b) Tema: Purificarea clorurii de sodiu tehnice

c) Materiale şi aparate: clorură de sodiu tehnică, 2 pahare Berzelius, cilindu gradat de 100 ml, pîlnie pentru filtrare liberă, hîrtie de filtru bandă albastră, foarfece, baghetă, capsulă de porţelan, sită de azbest, trepied, stativ metalic cu inel pentru pîlnia de filtrare, apă bidistilată, bec de gaz, sticlă de ceas.

d) Descrierea instalaţiilor. Pentru dizolvare se foloseşte un pahar Berzelius, pentru filtrare - pîlnia de filtare liberă aşezată printr-un inel cu ciocul direct în capsulă sau pe peretele unui pahar Berzelius (pentru a evita stropirea prin picurare), iar evaporarea se face la becul de gaz(pe sita de azbest se aşează capsula cu soluţia filtrată) flacără mică.

e) Procedeu experimental Se cîntăreşte la balanţa tehnică pe o sticlă de ceas 10 g sare brută (sare gemă), care se aduc într-un pahar de 250 ml peste care se adaugă cu ajutorul cilindrului gradat 50 ml apă bidistilată. Sistemul se încălzeşte sub agitare la flacăra becului de gaz (la 60 - 70°C) pînă cînd se dizolvă toată sarea. Pe instalaţia de filtrare, deja construită de un alt student se execută filtrarea soluţiei*. Filtrarea se poate efectua direct în capsulă sau într-un pahar Berzelius. După filtrarea componentelor insolubile se trece la evaporarea solventului, care se va face lent, sub agitare continuă cu o baghetă din sticlă. Cînd soluţia ajunge pînă aproape de sec, se opreşte evaporarea. Se lasă capsula cu soluţia suprasaturată să se răcească un pic, apoi se decantează (dacă cristalele sînt mari şi prinse de pereţii capsulei) sau se filtrează (cînd cristalele sînt disper-

*) filtrarea se execută cu grijă, utilizînd o baghetă de sticlă care se va ţine cu unul din capete spre peretele pîlniei cu mai multe straturi de hîrtie de filtru şi nu spre centrul pîlniei; se va avea grijă să nu se înţepe cu bagheta hîrtia de filtru.

sate în soluţia mumă). Se usucă cristalele la etuvă la temperatura de 110 - 115°C. După 30 min. se cîntăresc, apoi se evaluează randamentul de extracţie:

$$\eta = (m_2/m_1)\cdot 100, \qquad (2.2)$$

şi se determină gradul de puritate. In cazul obţinerii clorurii de sodiu de înaltă puritate se aplică metoda de două sau trei ori.

f) Rezultate şi discuţii (începînd de aici studenţii vor nota datele expermentale, condiţiile de lucru, observaţiile personale, calculele etc.)

Rezultatele şi discuţiile se vor completa în timpul lucrărilor de laborator sau după lucrări.

g) Concluzii(şi un rezumat al lucrării),de asemenea,se vor completa după terminarea şedinţei de lucrări.

2.2.2. Lucrarea Nr. 2

Recristalizarea prin răcirea soluţiei

a) Partea teoretică Metoda se aplică la purificarea substanţelor solide din soluţii la care diferenţa dintre solubilitatea la fierbere şi cea la temperatura ordinară este foarte mare. Suprasaturînd soluţia la cald şi apoi răcind-o se va scoate din sistem prin cristalizare o cantitate de substanţă dizolvată egală cu diferenţa dintre solubilitatea la cald şi cea la temperatura ordinară înmulţită cu volumul soluţiei.

Mărimea şi forma cristalelor este influenţată de viteza de încălzire.

Metoda este mai economicoasă decît metoda recristalizării prin concentrare (evaporarea solventului) şi poate evita apariţia unor agregate mari (prin controlul vitezei de răcire) care pot înglobe impurităţi. Se aplică la substanţele cu diferenţă între solubilitatea la cald şi cea la rece, mare; Tabelul 4.

Tabelul 4. Solubilitatea la 100°C şi la 20°C pentru cîteva săruri

Temperatura	KNO_3	NH_4NO_3	$AgNO_3$	KI	NH_4HCO_3	C_6H_5-COOH	CH_3COONa	KBr
20°C	31,5	187,7	215,5	144	21,7	21	46,2	65,6
100°C	245,2	1023	1024	208	355	220	170,3	104,9

Etapele metodei sînt: cîntărirea probei (m_1), dizolvarea la cald, filtrarea la cald a impurităţilor insolubile, răcirea soluţiei, decantarea sau filtrarea, uscarea cristalelor, cîntărirea (m_2) şi determinarea gradului de puritate.

b) Tema: Purificarea acidului benzoic

c) Materiale şi aparate: acid benzoic, 2 pahare Berzelius, cilindru gradat de 100 ml, pîlnie de filtrare la cald şi una pentru filtrare liberă, hîrtie de filtru bandă albastră, foarfece, baghete, baie de apă, stativ metalic cu inele pentru pîlnii, apă bidistilată, bec de gaze, sticlă de ceas.

d) Descrierea instalaţiei. Toate operaţiile se efectuează pe instalaţii asemănătoare cu cele din lucrarea nr. 1, în afară de dizolvare care se conduce pe baia de apă la 85 - 90°C şi filtrarea la cald, pentru care se utilizează pîlnia cu manta încălzită cu apă (fig. 17).

e) Procedeu experimental. Se cîntăreşte la balanţa tehnică pe o sticlă de ceas 20 g acid benzoic, care se aduce într-un pahar de 250 ml peste care se adaugă cu ajutorul cilindrului gradat 100 ml apă bidistilată. Sistemul se încălzeşte sub agitare pe baia de apă pînă la temperatura de 85 - 90°C. Pe instalaţia de filtrare la cald (deja construită de către un alt student) se execută filtrarea la cald, respectîndu-se aceleaşi reguli ca la filtrarea liberă. După terminarea filtrării reziduu se spală cu apă bidistilată ferbinte (cantităţi foarte mici) pentru a prelua tot acidul benzoic. Paharul cu soluţia filtrată se răceşte la frigider. După 15 - 20 minute soluţia rece se filtrează liber cristalele se vor usca la etuvă la 80 - 85°C, timp de o oră, după care se cîntăresc (m_2) şi se determină gradul de puritate.

Pentru o puritate avansată metoda se mai poate aplica o dată sau de două ori.

f) Rezultate şi discuţii Se vor nota condiţiile de lucru, cîntăririle, evaluarea randamentului de extracţie, temperatura de topire (la determinarea gradului de puritate) etc.

g) Concluzii In baza datelor experimentale şi observaţiilor proprii se vor nota cîteva concluzii şi un rezumat al metodei.

2.2.3. Lucrarea Nr. 3
Recristalizarea prin adăugarea de nesolvent

a) Partea teoretică Metoda are la bază schimbarea raportului între solvenți miscibili între ei în orice proporție, dar în care solubilitatea substanței este diferită, putîndu-se obține un mediu adecvat pentru recristalizare. Astfel, substanța activă se poate separa dintr-un solvent prin precipitare (sau cristalizare) adăugînd sub agitare puternică nesolventul, care este miscibil cu solventul. Precipitarea din soluții apoase se poate efectua cu alcooli inferiori, acetonă, dioxan, piridină et.

Metoda se aplică la purificarea substanțelor care sînt sensibile la temperatura de evaporare a solventului. Dintre substanțele care se purifică prin metoda schimbării compoziției solventului notăm: $HgCl_2$, $AgNO_3$, KI, $CaCl_2$, KNO_3, pentru care se utilizează ca nesolvent diverși dizolvanți nepolari (pentru primele patru nu se poate folosi alcoolul etilic).

Etapele metodei sînt: cîntărirea (m_1), dizolvarea la cald, filtrarea la cald de impurități insolubile, adăugarea cu sau fără agitare (în funcție de nesolvent) a nesolventului, stabilizarea sistemului, filtrarea sau decantarea, uscarea cristalelor, cîntărirea și determinarea gradului de puritate.

b) Tema: Purificarea azotatului de potasiu

c) Materiale și aparate: azotatul de potasiu, apă bidistilată, alcool etilic, e pahare Berzelius, un cilindru gradat de 250 ml, pîlie de filtrare liberă, hîrtie de filtru bandă albastră, foarfece, baghete, baie de apă, stativ metalic cu inele pentru filtrare, bec de gaze, sticle de ceas.

d) Descrierea instalației Se efectuează aceleași operații ca în lucrarea nr. 1 și 2 (fără filtrarea la cald), utilizînd pîlnia de filtru pentru filtrare liberă.

e). Procedeu experimental. Se cîntărește la balanța tehnică 10 g azotat de potasiu impur, care se aduce într-un pahar Berzelius de 250 ml peste care se adaugă sub agitare 50 ml apă bidistilată. Sistemul se încălzește pe baia de apă pînă la dizolvarea completă a azotatului de potasiu. Se filtrează sistemul la temperatura de 70 - 80°C. Filtratul se răcește la temperatura ordinară și se adaugă sub agitare 50 ml alcool etilic. După stabilizare timp de 15 min. se filtrează cristalele de KNO_3, care apoi se usucă în etuvă la 115°C. După 30 min. de uscare se cîntărește produsul și se determină gradul de puritate.

f) Rezultate și discuții Se vor nota condițiile de lucru,

cîntăririle, evaluarea randamenului de extracţie, gradul de puritate (temp.de topire) şi observaţiile proprii.

g) Concluzii şi rezumatul lucrării.

2.2.4.Lucrarea Nr. 4

Sublimarea

a) Partea teoretică: Metoda se aplică substanţelor solide care sublimă şi se caracterizează prin simplitate şi grad înalt de purificare.

Comparativ cu recristalizările la care pierderile de substanţă sînt apreciabile, sublimarea oferă un randament care atinge uneori 98 - 99% produs pur.

Metoda se aplica atît la separarea unei substanţe solide dintr-un sistem cît şi la purificarea ei.

b) Tema: Purificarea iodului prin sublimare

c) Materiale şi aparate. Iod metalic, un pahar Berzelius de 250 ml, un balon cu fund rotund de 500 ml, un trepied, sită de azbest, clemă şi stativ metalic, bec de gaz, spatulă.

d) Descrierea instalaţiei.

Instalaţia (fig. 77) se compune dintr-un pahar Berzelius aşezat pe un trepied acoperit cu o sită de azbest, iar peste pahar se aşează un balon cu fund rotund umplut cu apă de canal rece. In pahar se introduc cristalele de iod. Se încălzeşte paharul cu flacăra unui bec de gaz.

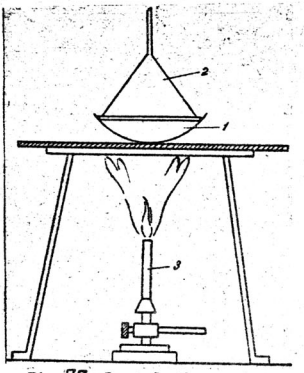


Fig.77. Instalaţia pentru purificarea iodului prin sublimare.

e)Procedeu experimental. Se cîntăreşte 3 g de iod metalic la balanţa tehnică (pe o sticlă de ceas) şi se aduce în paharul Berzelius, care se aşează pe sita de azbest. Se acoperă paharul cu balonul umplut cu apă rece. Se aprinde becul de gaz şi se încălzeşte lent paharul. Cînd concentraţia în vapori de iod este ma-

re se va îndepărta flacăra. Sublimarea trebuie condusă lent.

Se vor face două experienţe:

1. Cînd temperatura apei din balon este la 25°C şi viteza de încălzire este mică (pe parcursul a 30 min.) şi

2. Cînd teperatura apei este sub 10°C şi viteza de încălzire este mare (timp de 10 - 15 min).

In ambele cazuri după ce a sublimat tot iodul, se vor aduna de pe balonul cu fund rotund cristalele şi se vor cîntării.

f) Rezultate şi discuţii. Se vor nota observaţiile personale referitoare la cele două experienţe şi se va determina randamentele de extracţie.

g) Concluzii şi un rezumat al lucrării

2.2.5. Lucrarea Nr. 5

Distilarea

a) Partea teoretică Metoda se aplică la purificarea sau separarea substanţelor lichide dintr-un sistem omogen sau eterogen lichid sau dintr-un sistem solid-lichid. Metoda se bazează pe diferenţa între presiunile de vapori ale componentelor sistemului, deci pe diferenţele ce există între punctele de fierbere ale componentelor. In cazul cînd diferenţe între punctele de fierbere ale componenţilor este mai mare de 20°C se poate utiliza metoda distilării simple le presiune obişnuită sau la presiune redusă. Cînd această diferenţă este mult mai mică se va aplica metoda distilării fracţionate. In procedeul distilării fracţionate componentele se culeg separat în funcţie de temperatura la care distilă. Pentru purificare fracţiunile se redistilă.

b) Tema: Purificarea apei prin distilare

c) Materiale şi aparate. apă distilată, permanganat de potasiu, un balon Würtz, dop cauciuc pentru balon şi străpuns cu un termometru cu mercur (pînă la 200°C), refrigerent, alonjă, flacon Erlenmayer sau un alt vas de culegere lichid, trepied, sită de azbest, cleme, stative.

d) Descierea instalaţiei. Instalaţia de distilare (fig. 78) simplă constă dintr-un balon care conţine sistemul sumativ supus distilării (1) închis la capăt cu un dop (2) prin care tre-

ce un termometru (3). Balonul Wurtz este aşezat pe o sită de azbest şi sprijinit cu un trepied (4) sau o dlemă (5) de stativul (6). Utilizînd un dop perforat (în cazul cînd nu avem şlif) se racordează balonul la un refrigerent descendent cu apă (7). La capătul celălalt al refrigerentului se aplică o alonjă care se introduce în gura unui vas de culegere (9).

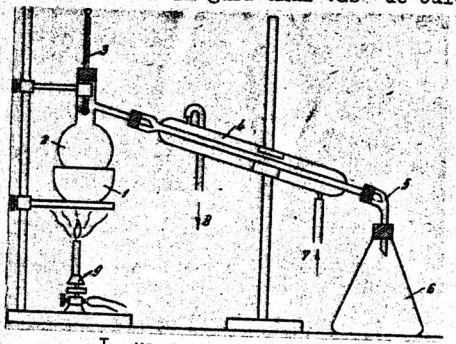


Fig 78. Instalaţia pentru obţinerea în laborator a apei distilate sau bidistilate.

1-baia de apă, 2-balon wurtz, 3-termometru, 4-refrigerent, 5-cleo culegere picături, 6-vas colector distilat, 7-intrarea apei de răcire, 8-ieşirea apei de răcire, 9-bec de gaz

Încălzirea se face cu flacăra unui bec de gaz, iar răcirea cu apă de canal.

e) Procedeu experimental. In balonul Wurtz se introduce pînă la maximum 2/3 din capacitatea sa apă de canal, apoi se adaugă cîteva cristale de permanganat de potasiu (soluţie roz) şi cîteva bucăţele de porţelan poros pntru a uşura fierberea şi a evita supraîncălzirea. Se adaptează temometrul şi refrigerentul şi se începe încălzirea la flacăra becului de gaz. Distilatul se va culege într-un vas curat, de asemenea, refrigerentul se va spăla bine înainte de montare.

Pentru a obţine apă cu puritate mai ridicată aceasta se va supune redistilării, cînd se obţine apa bidistilată.

f) Rezultate şi discuţii Se va determina randamentul de separare şi se va verifica prezenţa ionilor clorură (cu $AgNO_3$)

g) Concluzii şi rezumatul lucrării.

[illegible] Nr. 6

Deionizarea apei

a) Partea teoretică. Apa este mediu propice de dispersie pentru foarte multe sisteme sumative şi integrale şi mediu de reacţie în anumite procese chimice. In aceste condiţii este

necesară ca apa să fie perfect pură, adică să nu conţină dizolvate diferite specii anionice sau cationice.

Sărurile conţinute în apă, prezintă un inconvenient serios, deoarece în procesele de încălzire se depun pe pereţii boilerelor, refrigerentelor sau a altor serpentine de răcire, formînd cruste, care reduc conductibilitatea termică a pereţilor şi micşorează diametrul lor, sau modifică caracteristicile sistemelor apoase în cazul utilizării lor în electrotehnică, electronică etc. Apele impure sau apele curente, cunoscute sub denumirea de apă dură mai prezintă dezavantajul că împedică substanţele tensioactive în procesul de umezire, degresare, dispersare şi stabilizare. Din această cauză apa curentă se supune unui proces de purificare, care constă din două etape:

- purificarea mecanică (decantare şi filtrare) şi
- purificarea specială (distilarea, dedurizarea chimică şi deionizarea pe răşini schimbătoare de ioni).

Prin duritate se înţelege proprietatea transmisă de sărurile solubile de Ca^{2+} şi Mg^{2+}. Celelalte specii cationice şi gazele nu conferă daritate apelor. Duritatea totală a apei cuprinde:

- duritatea temporară, dată de carbonaţii acizi de calciu şi magneziu, care se pot îndepărta prin fierbere, deoarece se depun conform reacţiilor:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O \text{ şi}$$

- duritatea permanentă, dată de sărurile de calciu şi magneziu a acizilor tari.

Duritatea se exprimă în grade de duritate; un grad de duritate admis în RSR corespunde la un conţinut de 10 mg CaO la 1 dm^3 apă. In practica industrială se mai folosesc şi alte grade de duritate: gradul german, francez sau cel englez.

Pentru dedurizarea apei se aplică fie procedee chimice (metoda var-sodă) fie procedee fizico-chimice (metoda schimbătorilor de ioni).

Reacţiile care au loc la dedurizarea apei prin metode chimice sînt:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O, \text{(aceleaşi}$$

reacţii au loc şi în cazul altor săruri solubile de Ca^{2+} şi Mg^{2+}), mai departe carbonatul de sodiu rezultat din procesele de mai sus

sau la tratarea cu sodă înlăturăă cealaltă duritate-duritatea permanentă:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaCl \text{ sau}$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Deci, NaOH îndepărtează duritatea temporară şi sărurile de magneziu, iar Na_2CO_3 sărurile de calciu din duritatea permanentă.

Pentru o purificare mai avansată apele dedurizate se tratează în continuare cu fosfat trisodic (Na_3PO_4), un reactiv mai eficient, cînd au loc reacţii de tipul:

$$3Ca^{2+} + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,Na^+$$

In mod indentic sînt îndepărtate şi sărurile de magneziu.

In cazul <u>metodelor fizico-chimice</u>, cînd se utilizează schimbători de ioni (care dau reacţii de suprafaţă, reversibile) în coloana cu cationiţi au loc reacţiile:

$$2R\text{-}H + CaCl_2 \rightleftharpoons R_2Ca + 2HCl$$
$$2R\text{-}H + MgCl_2 \rightleftharpoons R_2Mg + 2HCl$$

şi deoarece rezultă HCl pentru o purificare mai bună se trece apa acidă (rezultată din prima coloană) printr-o a doua coloană cu anionit, unde au loc reacţiil de tipul:

$$R\text{-}OH + HCl \rightleftharpoons R\text{-}Cl + HOH$$

Refacerea cationitului se face prin tratare cu o soluţie acidă, iar anionitul cu o soluţie bazică.

b) <u>Tema</u>: <u>Deionizarea apei cu ajutorul schimbătorilor de ioni</u>

c) <u>Materiale şi aparate</u>. 2 coloniţe cu schimbători de ioni (una cu cationit şi celaltă cu un anionit), 2 pahare Berzelius, 2 stative cu cleme pentru prinderea coloniţelor, hîrtie indicator pH, 2 pîlnii mici, săpun de sodiu (sau soluţie de săpun), 2 flacoane Erlenmayer cu dop.

d) <u>Procedeu experimental</u> Se trece prin colonita cu cationit 100 ml apă de la canal (apă curentă) după ce în prealabil colonita a fost pregătită (regenerat cationitul şi apoi umezit cu apă distilată), şi se culege într-un pahar Berzelius. După ce a fost culeasă întrege cantitate de apă, aceasta se va turna în colonita cu anionit, de asemenea pregătită în prealabil, şi se va culege într-un alt pahar Berzelius. Paharele Berzelius trebuie să fie bine spălate. In două flacoane Erlenmayer se vor introduce, în unul 10 ml apă deionizată, iar în celălalt 10 ml apă de canal. Peste acestea se va adăuga soluţie de săpun de sodiu

picătură cu picătură dintr-un cilindru gradat. După fiecare adăugare flacoanele se vor agita bine. Cînd se formează o spumă persistentă se va citi volumul de soluţie de săpun de sodiu consumat pentru apa dură şi , separat, pentru cea deionizată. Se vor compara rezulatele şi se va motiva consumul de soluţie de săpun de sosodiu.

e) Rezultate şi discuţii. Se vor nota rezultatele experimentale şi observaţiile asupra lucrării.

f) Concluzii şi rezumatul lucrării

2.2.7. Lucrarea Nr. 7

Determinarea gradului de puritate folosind procedee fizico-chimice

a) Partea teoretică. Practic pentru determinarea gradului de puritate se utilizează etaloane. Din acestă cauză în această lucrare se va face o verificare a purităţii unor substanţe, folosind metodele pentru determinarea unor constante fizice, cum ar fi: punctul sau temperatura de topire sau de fierbere, indicele de refracţie, conductibilitatea molară etc, care în condiţii date au valori constante. Abaterea de la aceste valori ne permite să evaluăm gradul de puritate al substanţei respective.

b) Tema: Determinarea punctului de topire şi de fierbere

c) Materiale şi aparatura. Aparat pentru determinarea puctului de topire, tip Böetzius sau Galenkap, mojar de sticlă cu pistil (mici), acid benzoic pur şi impurificat cu naftalină sau camfor, termometru cu mercur, capilare din sticlă sudate la un capăt, spatulă din sticlă, inele de cauciuc, cleme, stativ, trepied, sită de azbest, bec de gaz, pahare Berzelius, eprubete mici, ulei de parafină(sau acid sulfuric concentrat), dopuri perforaţe, alcool etilic, eter de petrol.

d) Descrierea instalatiei

1. Pentru determinarea punctului de topire se poate folosi aparatul sau microscopul Böetzius, care are componentele unui microscop obişnuit, în obiectivul căruia este prinsă o parte din plita de topire şi termometru, ac cărei diviziuni sînt aduse în obiectiv cu ajutorul unui cursor. Aparatul mai prezintă un regulator de temeratură (reg-

leazã viteza de încãlzire) şi un transformator pentru alimentarea lãmpii pentru iluminarea termometrului şi a celei de transfocare (pentru transmitanţă). Un alt aparat comod în lucru este aparatul Galenkap pentru puncte de topire care, de asemenea, prezintă o sobă de încălzire cu mai multe orificii pentru tubuşoarele de sticlă cu probe, iar pe acestea se află o cavitate prevăzută cu o lentilă spre exterior şi un bec de iluminare dinspre interior. Lîngă orificiile pentru tubuşoare se găseşte locaşul termometrului.

In lipsa celor două aparate se va construi o instalaţie asemănătoare cu cea din figura 80.

2. Pentru determinarea punctului de fierbere se construieşte o instalaţie asemănătoare cu cea din figura 79, care constă dintr-o eprubetă cu cîteva bucăţi de piatră pence, lichidul de studiat (4 - 5 ml) şi un termometru care pătrunde printr-un dop perforat pînă la aprox. 3 cm de suprafaţa lichidului.

Fig.79. Aparat pentru determinarea punctului de fierbere a lichidelor

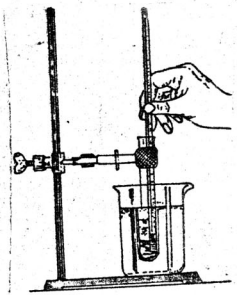


Fig.80. Aparat pentru determinarea punctului de topire a substanţelor solide.

e) Procedeu experimental

1. Determinarea punctului de topire

Substanţa care se analizează (acid benzoic) trebuie să fie pură şi perfect uscată, la fel şi camforul sau naftalina. Se vor mojara separat două probe de acid benzoic şi două probe de naftalină. Una din probe de acid benzoic se va va amesteca cu una din probe de naftalină (sau camfor), care apoi se vor introduce într-un tubuşor unde se vor topi. După răcire se sparge tubuşorul, produsul se mojarează şi se trece la determinarea punctului de topire a celor trei probe; acid bezoic pur, naftalină pură şi amestec naftalină - acid benzoic (sistem sumativ). In cazul utilizării aparatului Bëetzius, pe o sticlă de microscop se presară cîteva cristale de probă (mai întîi acid benzoic, apoi după determinare, naftalină şi în final sistemul sumativ acid benzoic-naftalină). Viteza de încălzi-

re va fi de 1°C/min. Cînd cristalele încep să se topească se citeşte temperatura şi se notează în caiet.

Cînd se utilizează aparatul Galenkap sau instalaţia din figura 56, pulberea fină de substanţă de cercetat se introduce într-o capilară de sticlă, unde se tasează bine prin batere uşoară a tubului pe capătul închis, în aşa fel încît să se obţină un strat de 2 - 3 mm. Capilarele vor fi perfect curate şi uscate pentru a nu impurifica rezultatele. Capilara se va introduce într-un orificiu alături de termometru de la Galenkap sau se va ataşa de un termometru printr-un inel de cauciuc; substanţa va fi lîngă rezervorul termometrului, care apoi se va introduce în instalaţia deja constrută pentru determinarea punctului de topire (fig. 56).

Se va urca temperatura prin încălzire (electrică sau cu flacăra unui bec de gaz) cu o viteză mică. În momentul cînd substanţa se desprinde de pereţii şi se transformă într-un lichid limpede, se va citi temperatura. Acesta considerîndu-se punctul de topire. Se va repeta determinarea de două sau trei ori.

2. Determinarea punctului de fierbere

Pentru cantităţi mici de lichid, se va utiliza o eprubetă mică, în care se introduc 5 ml de lichid de studiat (apă bidistilată, soluţie de clorură de sodiu 5 %, alcool etilic, eter etilic şi amestec alcool - eter). La 3 cm de suprafaţa lichidului se introduce termometrul. În cazul apei încălzirea se face cu flacăra unui bec de gaz, iar în cazul solvenţilor, pe o baie de apă. Se va încălzi cu grijă eprubeta şi în momentul cînd prima picătură de condensat va curge de pe rezervorul termometrului se va nota temperatura (care se consideră punctul de fierbere. Se va răci eprubeta şi se repetă determinarea.

f) Rezultate şi discuţii. Se vor nota toate observaţiile şi datele experimentale.

g) Concluzii şi rezumatul lucrării

2.2.8. Lucrarea Nr. 8

Determinarea purităţii unei substanţe folosind metode chimice

a) Partea teoretică. Metodele chimice au la bază analiza chimică şi redau conţinutul procentual de substanţă pură. Se vor folosi acei reactivi care atacă anumite componente ale siste-

mului şi care asupra celorlalte, practic nu au nici o acţiune.

Compoziţia substanţei de cercetat se determină din cantitatea în greutate sau în volume de produs rezultat din reacţie sau din consumul de reactiv.

Determinarea impurităţilor, în unele cazuri, se poate limita numai la analiza calitativă, adică la folosirea unor reactanţi care dau produse caracteristice pentru impuritatea respectivă (formarea unui precipitat, schimbarea culorii etc.) fără a se determina cantitativ impuritatea.

Pentru determinarea cantităţii de impurităţi din sistem, acesta se tratează cu un reactiv specific sub acţiunea căruia principiul activ sau impuritatea dau produse de reacţie în stare gazoasă. Gazul rezultat se culege pe un lichid potrivit (în care nu este solubil) într-o biuretă Humpell sau într-un cilindru gradat (sau eprubetă gradată). Volumul măsurat este adus în condiţii normale şi din ecuaţia reacţiei se determină puritatea, respectiv impuritatea.

b) Tema: Determinarea purităţii carburii de calciu

c) Materiale şi aparatura. Carbură de calciu tehnică (carbid), apă distilată, clorură de sodiu, balon cu gîtul lung, furtun de cauciuc, dop de cauciuc perforat, tub de sticlă de diametrul furtunului, cilindru gradat de 250 ml, cristalizor de 2 litri, 2 stative cu cleme de prindere.

d) Descrierea instalaţiei. Pentru determinarea purităţii carbidului se utilizează o instalaţie formată dintr-un balon mic cu gîtul lung, care se poate închide cu un dop prin care trece tubul de evacuare a gazului, prelungit cu o alojă dintr-un tub de sticlă pînă sub un cilindru gradat umplut cu apă* aflat într-un cristalizor cu soluţie de NaCl umplut pe jumătate (fig. 60).

Balonul şi cilindrul gradat sînt fixate în poziţie verticală cu ajutorul unor cleme pe două stative diferite.

e) Procedeu experimental. Se toarnă în balon 10 ml apă distilată cu o pipetă pentru a nu se uda gîtul balonului, apoi se cîntăreşte o probă de 5 g CaC_2 şi se notează greutatea ei exact. Proba se va introduce în gîtul balonului aflat în poziţie orizontală. Se închide repede balonul cu dopul de cauciuc şi se introduce tubul de evacuarea gazului sub cilindru. Apoi balonul se aduce în poziţie verticală; bucăţile de carbură de calciu cad în apă şi acetilena se

*) soluţie de clorură de sodiu.

adună în **cilindrul gradat.**

La terminarea reacţiei se scoate tubul (alonja) de evacuare a gazului de sub cilindru şi se măsoară volumul de gaz degajat (V ml), înălţimea coloanei de soluţie din cilindru (rămasă) (H_a). Se notează presiunea (P) şi temperatura (T) din laborator.

f) Rezultate şi discuţii. Utilizînd legea generală a gazelor se va aduce volumul (V') de gaz în condiţii normale:

$$V_o = (P' \cdot V \cdot T_o / P_o \cdot T) \qquad (2.3.)$$

unde

$$P' = P - (h + H_a/13,5)^* \text{ mm Hg}, \qquad (2.4.)$$

cu

H_a în mm col H_2O (1 mm col Hg corespunde la 1 mm col H_2O).

Se ştie că la .. 22.400 ml C_2H_2 corespunde... 26,3 g C_2H_2

...atunci la .. V_o ml C_2H_2 ..... x g C_2H_2

unde... $x = V_o(26,3/22.400)$g C_2H_2

rezultată practic din masa iniţială (a) de carbid.

Dar la ... 26,03 g C_2H_2 ..... 64,1 g CaC_2

atunci la x g C_2H_2 ..... y g CaC_2

unde ... $y = x \cdot (64,1/26,03)$ g CaC_2 pur

La "a" grame de carbid cîntărit iniţial vom avea:

a g CaC_2 (iniţial)..... y g CaC_2 pur

la 100 g CaC_2..... z (puritatea)

unde $z = 100 (y / a)$ g % puritate.

Înlocuind y, x, V_o şi P' consecutiv, obţinem:

$$z\ \%\ \text{(puritatea)} = 0,2862 \frac{V \cdot T_o}{a \cdot P_o \cdot T} \left[P - (h + H_a/13,5) \right]^* \qquad (2.5.)$$

*) h este presiunea de vapori a apei la temperatura T (se ia din tabele)

z) Concluzii şi rezumatul lucrării

2.3. CHESTIONAR

1. Definiţi sistemele integrale şi respectiv sumative.

2. Definiţi elementul chimic şi combinaţia chimică.

3. Daţi exemple de sisteme sumative omogene, respectiv eterogene.

4. Procedee fizice de purificare a substanţelor.

5. Grupe de calificare a purităţii substanţelor.

6. Criterii care se iau în consideraţie la purificarea substanţelor.

7. Metode de separare a componentelor dintr-un sistem sumativ omogen sau eterogen solid;

8. Metode de separare a componentelor dintr-un sistem sumativ omogen sau eterogen lichid.

9. Fluxul operaţiilor la metoda recristalizării prin concentrare, dar la răcirea soluţiei, dar la modificarea compoziţiei solventului?

10. Care dintre metodele de purificare a substanţelor solide (recristalizarea prin evaporarea solventului, prin răcirea soluţiei, prin modificarea compoziţiei solventului sau prin sublimare) prezintă randamente de separare şi purificare mai ridicate şi care conferă gradul de puritate cel mai avansat?

11. Care substanţe se pot purifica prin metoda recristalizării prin evaporarea solventului (prin concentrare) şi care prin răcirea soluţiei; dar prin modificarea compoziţiei solventului?

12. Avantajele şi dezavantajele metodei prin sublimare.

13. Duritatea apei şi dedurizarea(metodele şi procesele chimice care au loc).

14. Gradul de puritate şi determinarea lui.

15. Determinarea purităţii unei substanţe prin metode chimice (calcule).

Capitolul III

MARIMI FUNDAMENTALE. LEGILE CHIMIEI. STOECHIOMETRIA - RELATII DE CALCUL -

3.1. Mărimi de bază în teoria atomo-moleculară

Numărul atomic. Masa atomică. Atomul gram. Masa moleculară. Molecula gram (molul). Echivalentul gram (valul). Volumul molar. Masa specifică sau densitatea absolută. Densitatea relativă.

Teoria atomo-moleculară cuprinde totalitatea cunoştinţelor referitoare la structura materiei, legile combinării chimice, nomenclatura şi mărimile fundamentale ale atomilor şi moleculelor. Ea permite explicarea tuturor legilor reacţiilor chimice, care aduc argumente de necontestat în sprijinul ei.

Teoria precizează următoarele:

- Molecula este particula limită care mai păstrează compoziţia chimică, structura şi proprietăţile substanţei respective.
- Atomul este particula limită a unui element, indestructibil prin mijloace chimice obişnuite.
- Substanţele sînt alcătuite din atomi sau molecule.
- Moleculele elementelor gazoase sînt diatomice.
- Mişcarea permanentă a atomilor şi moleculelor este cauza fenomenelor chimice (desfacerea moleculelor sau recombinarea atomilor) precum şi a celor fizice.
- Reacţiile chimice şi formarea combinaţiilor chimice sînt generate de legile cantitative ale combinării chimice.

Explicarea legilor ponderale (legea combinării chimice sau legea conservării masei în reacţiile chimice, legea proporţiilor definite şi legea proporţiilor multiple) a necesitat introducerea noţiunilor de atom şi masă atomică (Dalton, 1807), constituind teoria atomică, iar explicarea legilor volumetrice (legile gazelor) a necesitat introducerea noţiunii de moleculă, respectiv de volum molar (Avogadro, 1811), teoria atomică devenind teoria atomo-moleculară.

Această teorie a introdus mărimile fundamentale ale chimiei: masa atomică, masă moleculară, atom-gram, moleculă-gram sau masă molară (molul), volumul molar, numărul lui Avogadro şi altele.

Cu toate că aceste mărimi apar în contextul legilor recţiilor chimice şi legilor gazelor, credem că prezentarea lor înaintea legilor este bine venită, sistematizînd mai bine materia predată.

După cum s-a prezentat în § 2.1., în mod convenţional, substanţele chimice sînt denumite elemente chimice, dacă sînt formate din atomi cu acelaşi număr atomic (Z) şi combinaţii chimice, dacă sînt alcătuite din atomi de tip diferit. Fiecare element chimic se reprezintă printr-un simbol (anexa 1) care constă din prescurtarea denumirii lui oficiale. Atomii diferitelor elemente chimice au proprietăţi chimice diferite.

3.1.1. Mărimi fundamentale pentru atomi

Atomii fiecărui element chimic se caracterizează prin două mărimi esenţiale: numărul atomic şi masă atomică.

Numărul atomic, Z, care indică poziţia elementului în sistemul periodic (numărul de ordine) reprezintă numărul sarcinilor pozitive din nucleul atomului, care este egal cu numărul total al sarcinilor negative ale electronilor.

Masa atomică, A, este o mărime relativă care arată de cîte ori atomul unui element este mai mare decît unitatea atomică de masă (u.a.m.).

Primul care a încercat să exprime masele atomilor în unităţi relative a fost Dalton (1905), considerînd masa atomului de hidrogen drept u.a.m., iar masele atomilor diferitelor elemente fiind raportate la această u.a.m.

Începînd cu anul 1865 s-a ales ca u.a.m. a 16-a parte din masa atomului de oxigen natural; prin urmare, masele atomilor elementelor chimice au fost recalculate în raport cu această unitate.

O dată cu descoperirea izotopilor, fizicienii au ales ca u.a.m. a 16-a parte din masa izotopului ^{16}O, în timp ce chimiştii mai păstrau încă drept u.a.m. a 16-a parte din masa atomică a oxigenului natural (care este un amestec de izotopi ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O, în raport de $^{16}O:^{17}O:^{18}O = 1500:1:3$).

Evident, că masele atomice ale elementelor calculate în cele două scări (fizică şi chimică sau etalon) erau puţin diferite.

După Congresul de Chimie Pură şi Aplicată, din 1961 de la Montreal (Canada), Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Apli-

cată(IUPAC) şi Uniunea Internaţională de Fizică Pură şi Aplicată (IUPAP) au hotărît să se adopte ca u.a.m, daltonul, ca fiind a 12-a parte din masa atomului neutru de ^{12}C:

$$1\ d = (1/12) \times A_{^{12}C} = 1{,}66033 \times 10^{-27}\text{kg} \quad (3.1)$$

Masa atomică exprimîndu-se printr-un număr, se mai numeşte şi masă atomică relativă.

Valoarea absolută a u.a.m. se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$1\ \text{u.a.m.} = 1\ d = 1/N = 1{,}66033 \times 10^{-27}\text{kg} \quad (3.2)$$

în care,

N - numărul lui Avogadro.

Produsul dintre masa atomică relativă şi valoarea absolută a u.a.m, conduce la o mărime fizică masa atomică absolută a atomului elementului respectiv, notată cu $A_{abs.}$.

Exemplu:

Masa atomică relativă a sulfului este egală cu 32,064, iar masa atomică absolută (a unui atom de sulf) este dată de produsul:

$$32{,}064 \times 1{,}66033 \times 10^{-27}\text{kg} = 53{,}2368 \times 10^{-27}\text{kg}$$

La aceiaşi valoare a masei atomice absolute se ajunge dacă se face raportul dintre masa atomică relativă şi numărul lui Avogadro:

$$A_{abs.} = (32{,}064 \times 10^{-3})/(6{,}0225 \times 10^{23}) = 53{,}24 \times 10^{-27}\text{kg}$$

In calcule se folosesc mase atomice relative rotunjite.

Exemple:

$A_H = 1$, $A_S = 32$, $A_{Fe} = 56$, $A_{Cu} = 64$, $A_{Mn} = 65$, $A_{Cs} = 133$ etc.

Atom-gram (atom-g), este o mărime dimensională ce reprezintă cantitatea în grame dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică (relativă). Se calculează exprimînd masa atomică în grame.

Exemple:

1 atom-g. F = 19 g, 1 atom-g. Mn = 55 g, 1 atom-g.Y = 89 g
1 atom-g. Pb = 207 g, 1 atom-g. K = 39 g, 1 atom-g.Cl = 35,5 g

Kiloatom-gram (katom-g.) este o mărime derivată:

$$1\ \text{katom-g.} = 10^3\ \text{atom-g.} \quad (3.3)$$

şi se defineşte ca fiind mărimea dimensională ce reprezintă cantitatea în kg dintr-un element, numeric egală cu masa lui atomică. Se calculează exprimînd masa atomică în kilograme.

Exemple:

1 katom-g Na = 23 kg, 1 katom-g Sc = 45 kg
1 katom-g Au = 197 kg, 1 katom-g Ce = 140 kg.

3.1.2. Mărimi fundamentale pentru molecule

Masa moleculară, M, este mărimea relativă care arată de cîte ori molecula unui element poliatomic sau a unei combinaţii chimice este mai mare decît u.a.m.

Conform legii conservării substanţei, masa moleculară reprezintă suma maselor atomice a componenţilor (fireşte ţinînd seama de coeficienţii stoechiometrici):

$$M = \sum_i n_i A_i, \qquad (3.4)$$

unde n_i, reprezintă numărul de atomi din componenta i care are masa atomică A_i.

Atunci cînd masa moleculară este exprimată în u.a.m., conform definiţiei de mai sus, înţelegem masa moleculară relativă, M.

Masa moleculară absolută, $M_{abs.}$ se calculează astfel:

$$M_{abs.} = M/(6{,}0226 \times 10^{23}) = M/N \qquad (3.5)$$

In practica chimică nu se lucrează niciodată cu cantităţi de substanţe de ordinul atomilor sau moleculelor absolute,-nici nu s-ar putea decela sau enumera, cu vreun aparat de măsură în condiţii actuale de precizie-, ci cu cantităţi de substanţe mult mai mari*. De aceea, în rezolvarea aplicaţiilor practice de chimie s-a introdus noţiunea de mol.

Din punct de vedere fizic, molul este unitatea de masă a cantităţii de substanţă,** care are valoarea de 0,012 kg, iar unitatea mărimii "cantităţii de subsatnţă"a primit denumirea de mol, fiind a 7-a unitatea fundamentală din sistemul internaţional (SI).

Conform propunerilor IUPAC, IUPAP, ISO şi ale CIPM s-a dat în 1967 şi s-a conferit în 1969 o definiţie a molului, care a fost adoptată de cea de-a 14-a CGPM (1971, Rezoluţia 3):

---

*) Cea mai sensibilă balanţă analitică poate cîntării greutăţi de ordinul 10^{-6} grame, în mod curent se poate lucra cu mase de ordinul 10^{-4} - 10^{-5} grame.

**) Se are în vedere deosebirea dintre masă şi cantitatea de substanţă, care sînt două mărimi distincte.

1° Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atîtea entităţi elementare cîţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon - 12 (^{12}C).

2° De cîte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putînd fi: atomi, molecule, ioni, electroni, fotoni, alte particule elementare sau grupuri specificate de aceatea.

Aceste definiţii precizează, în acelaşi timp, natura mărimii a cărei unitate de măsură este molul. Deci, un mol reprezintă cantitatea de substanţă care conţine N (numărul lui Avogadro) particule.

Masa unui mol atomic este dată de produsul dintre masa atomică absolută şi numărul lui Avogadro:

$$A_{abs.} \times N = M_{atomic} \qquad (3.6)$$

Exemplu:

Masa unui mol atomic de oxigen este egală cu:

$$2,655 \times 10^{-26} \times 6,023 \times 10^{23} = 15,994 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

Masa unui mol atomic, exprimată în grame, este numeric egală cu masa atomică relativă, A, şi indentică ca valoare cu atomul-gram.

In cazul moleculelor, molul molecular se denumeşte simplu mol.

Masa unui mol (masa molară), M, exprimată în grame este numeric egală cu masa moleculară relativă şi indentică ca valoare cu molecula-gram, şi se exprimă în kg/mol (SI) sau g/mol.

Deci masa molară reprezintă masa a N molecule, pe cînd masa moleculară exprimă masa unei singure molecule.

In calcule se folosesc mase molare rotunjite la cel mult patru cifre semnificative.

Exemplu:

Pentru masa molară a apei nu se operează cu valoarea de 18,0154, ci cu valoarea de 18,00.

Multiplii şi submultiplii molului (mărimi derivate) sînt milimolul - cantitatea în miligrame de substanţă numeric egală cu masa ei molară - şi kilomolul - cantitatea în kilograme de substanţă numeric egală cu masa ei molară, respectiv:

$$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol, iar } 1 \text{ kmol} = 10^{3} \text{ mol.}$$

Cunăscîndu-se masa (cantitatea) de substanţă, m, exprimată* în kg sau g, se poate calcula numărul de moli, notat cu "n", cu ajutorul relaţiilor:

$$n = m/M \quad (kg, g/kg \cdot mol^{-1}, g \cdot mol^{-1}) \text{ în moli} \quad (3.7)$$

sau

$$n = m/A \quad (kg, g/kg \cdot molatom^{-1}, g \cdot molatom^{-1}) \quad (3.8)$$

Exemple:

1. Cîţi moli reprezintă un kilogram de $CaCO_3$?

   R. $n = 1/0,1$ $(kg/kg \cdot mol^{-1}) = 10$ moli de $CaCO_3$

2. Cîţi moli atomici reprezintă 200 g argon?

   R. $n = 0,2/0,04$ $(kg/kg \cdot molatom^{-1}) = 5$ moli atomi.

3.1.3. Volumul molar al gazelor şi numărul lui Avogadro

a) Volumul molar, V_m, este o mărime dimensională, introdusă de legea Avogadro-Ampère.

> 3° Volumul molar, V_m, reprezintă volumul ocupat, în condiţii normale de temperatură şi presiune, de către un mol de orice gaz.

Din ecuaţia generală de stare a gazului perfect:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad (3.9)$$

se pot deduce dimensiunile pentru volum în SI:

---

*) Intodeauna masa de substanţă, m, şi masa molară, M, sau masa atomică se va exprima în aceiaşi unitate de măsură, g sau kg. De regulă în SI de unităţi, masa de substanţă se exprimă fie în kilograme fie în kilomoli.
In acest manual constantele fizice se vor exprima în SI, respectiv pentru mase - kilogramul -, iar în calcule stoechiometrice masele se vor exprima în grame.

$$[V]_{SI} = \frac{[nRT]}{[P]} = \frac{[mol \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1} \cdot grad]}{[N \cdot m^{-2}]} = \frac{[J]}{[N \cdot m^{-2}]} =$$

$$= \frac{[N \cdot m]}{[N \cdot m^{-2}]} = [m^3] \qquad (3.10)$$

sau în alte sisteme:

$$[V] = [l, cm^3 \text{ sau } ml] \qquad (3.11)$$

Dacă în ecuaţia (3.10), se introduc valorile parametrilor în condiţii normale ($P = 1$ atm $= 1{,}013 \times 10^5$ N·m^{-2} şi $T = 273^oK$), rezultă că volumul unui mol de orice gaz, în condiţii normale este egal cu $0{,}0224$ m^3. Această valoare particulară a volumului molar se notează cu:

$$V_o = 0{,}0224 \text{ m}^3 = 22{,}4 \text{ litri} \qquad (3.12)$$

Deci, în sens mai larg, volumul molar reprezintă volumul ocupat de un **mol** de gaz în condiţii date de temperatură şi presiune (diferite de condiţiile normale), cînd prezintă alte valori, diferite de volumul molar în condiţii normale, V_o. Valoarea sa medie va fi:

$$V_m = 22{,}4 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} = 22{,}4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (3.13)$$

Un kilomol din orice gaz, în condiţii normale, ocupă un volum, în valoare medie, de: 22,4 m^3, iar un milimol - 22,4 cm^3.

b) Numărul lui Avogadro, N, este a doua mărime introdusă de legea Avogadro-Ampère.

După cum am văzut N are mai multe semnificaţii; poate reprezenta:

- numărul de molecule cuprins într-un volum molar de gaz, în condiţii normale;
- numărul de molecule cuprins într-un mol de substanţă, de atomi dintr-un atom-gram de orice element, de ioni dintr-un ion-gram de orice compus sau element, independent de temperatură şi de starea de agregare;
- numărul de electroni cuprins într-un electron-gram şi numărul de fotoni sau alte particule elementare sau grupări specificate de asemenea particule dintr-o entitate molară.

Numărul lui Avogadro, N, este o constantă universală, a cărei valoare medie este:

$$N = 6{,}0225 \times 10^{23} \begin{cases} \text{- molecule/}V_m \\ \text{- molecule/mol} \\ \text{- atomi/atom-g.} \\ \text{- ioni/ion-g.} \\ \text{- electroni/electron-g.} \\ \text{etc.} \end{cases} \quad (3.14)$$

Numărul lui Avogadro a fost determinat de Joseph Loschmidt şi nu trebuie confundat cu numărul lui Loschmidt, n_o:

$$n_o = 2{,}69 \times 10^{19} \text{ molecule/cm}^3 \quad (3.15)$$

care reprezintă numărul de molecule cuprins într-un centimetru cub de gaz idial, în condiţii normale.

Cu ajutorul numărului lui Avogadro se poate determina prin calcul, masele atomilor şi moleculelor ca entităţi absolute (elementare) sau la determinarea,prin calcul, a dimensiunilor atomilor sau moleculelor*.

Exemple:

Pentru calcularea masei unui atom sau molecule ca entitate elementară se împarte masa atomică sau masa moleculară la numărul lui Avogadro:

Masa unui atom de hidrogen este:
$1{,}00797/\mathcal{N} = 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg.
iar a unei molecule de oxigen este:
$31{,}9988/\mathcal{N} = 5{,}31 \times 10^{-27}$ kg.

3.1.4. Alte mărimi fundamentale caracteristice tuturor stărilor de agregare

a) Masa specifică sau densitatea absolută, ρ, se defineşte ca fiind masa unităţii de volum. Unitatea în SI pentru densitatea absolută este:

$$[\rho]_{SI} = / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} / \quad (3.16)$$

b) Densitatea relativă, d, este o mărime adimensională definită prin raportul dintre densitatea absolută a substanţei de examinat şi a unei substanţe de referinţă. Pentru substanţele solide sau lichide, ca substanţă de referinţă se consideră uzual, apa distilată la temperatura de 4°C. In acest caz, densitatea relativă a substan-

*) Cu ajutorul lui $\mathcal{N}$ s-a evaluat dimensiunile atomilor şi moleculelor, care au dimensiuni de ordinul 10^{-8}cm (1 Å).

ţei la temperatura t este:

$$d_4^t = \rho^t / \rho_{H_2O}^4 \qquad (3.17)$$

Pentru substanţele în stare gazoasă sau în stare de vapori, ca referinţă se ia aerul, care are densitatea în condiţii normale 1,293g/l şi masa molarăîmedie 28,9 g sau H_2 cu ρ=0,07g/l şi M=2g.

Pentru gaze masa molară poate fi determinată prin măsurarea densităţii absolute sau a densităţii relative.

In primul caz, utilizînd densitatea absolută pentru determinarea masei molare a unui gaz, în funcţie de condiţiile de măsurare a volumului gazului avem:

- determinarea masei unui litru de gaz (densitatea absolută) în condiţii normale şi apoi evaluarea masei molare:

$$M_x = 22,41 \times \rho \qquad (3.18)$$

- cunoscînd densitatea gazului în condiţii diferite de cele normale, se poate determina masa molară folosind ecuaţia de stare a gazelor ideale:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M_x} \cdot R \cdot T, \qquad (3.19)$$

de unde rezultă:

$$M_x = \frac{m}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{P} = \rho^t \cdot \frac{R \cdot T}{P}. \qquad (3.20)$$

Practic, se determină volumul V în litri al unei mase m în grame de substanţă, volum măsurat la temperatura t şi presiunea P, care se introduc în ecuaţia (3.20), cu R=0,082.

In cazul, utilizării densităţii relative pentru determinarea masei molare a unui gaz, se aplică relaţia:

$$d = \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2, \qquad (3.21)$$

care este dedusă tot din ecuaţia de stare a gazului ideal.

Raportul ρ_1/ρ_2 reprezintă densitatea relativă a primului gaz faţă de al doilea şi se exprimă printr-un număr.

Din legea lui Avogadro reese că:

$$M_1/M_2 = m_1/m_2 = d \qquad (3.22)$$

de aici rezultă că masa M_1 sau masa M_2 sepoate exprima în funcţie de cealaltă prin relaţiile:

$$M_1 = M_2 \cdot d \text{ sau } M_2 = M_1/d \qquad (3.23)$$

Exemple:

1. Să se calculeze masa molară a unui gaz a cărei densitate absolută este 1,64 $g \cdot l^{-1}$.

   R. $M_x = 22,41 \times 1,64 = 36,75$ g

2. Să se calculeze masa molară a unui gaz a cărei densitate măsurată la temperatura de 300°K şi presiunea de 2 atm este de 2,9675 g/l^{-1}.

   R. $M_x = 2,9675 \times \frac{0,082 \times 300}{2} = 36,5$ g

3. Să se calculeze masa molară a unui gaz a cărei densitate este 3,22 g/l^{-1}, cunoscînd că la aceiaşi temperatură şi presiune, oxigenul are densitatea 1,45 g/l^{-1}.

   R. $M_x = 32 \times \frac{3,22}{1,45} = 71$ g

4. Să se calculeze densitatea faţă de aer a dioxidului de carbon.

   R. $d_{aer} = 44/28,9 = 1,52$

c) Echivalentul chimic, E_x, este o mărime adimensională introdusă de teoria atomo-moleculară prin legea proporţiilor echivalente.

> 4° Echivalentul chimic sau greutatea echivalentă este numărul care arată cîte părţi în greutate dintr-un element sau compus, se combină sau înlocuiesc o parte în greutate hidrogen, trei părţi în greutate carbon, opt părţi în greutate oxigen sau nouă părţi în greutate apă.

Mărimea dimensională a echivalentului chimic este echivalentul-gram (echiv-g.) sau valul (val).

Deci, un val dintr-o substanţă se poate combina sau poate înlocui din compuşi un gram hidrogen, trei grame carbon, opt grame oxigen sau nouă grame apă.

Echivalentul chimic este numeric egal cu echivalentul-gram (valul), care se poate determina efectuînd reacţii chimice (de combinare, de substituţie, de descompunere, de dublu schimb, cu transfer de protoni, redox sau reacţii de complexare), folosind definiţia echivalentului şi legea echivalenţilor (vezi legea echivalenţilor).

Faţă de masa atomică şi masa molară, care sînt mărimi constante, echivalentul chimic al aceleaşi substanţe poate avea diferite valori, deoarece variază în funcţie de:

- valenţa sau sarcina ionului,

- natura reacţiei la care participă,
- natura sistemului integral din care face parte.

Exemple:

$E_{Ag^+} = 108$, $E_{Ag^{3+}} = 36$, $E_{Fe^{2+}} = 28$, $E_{Fe^{3+}} = 18,66$

$E_{Cl^-} = 35,5$, $E_{SO_4^{2-}} = 48$, $E_{/Fe(CN)_6/^{3+}} = 70,66$ etc.

d) Echivalentul-gram al unor substanţe

1. Echivalentul-gram al elementelor este raportul dintre masa atomică şi valenţă:

$$E_X = A_X/z \qquad (3.24)$$

Elementele polivalente prezintă atîtia echivalenţi-gram cîte valenţe posedă elementul.

Exemple:

$E_{Li} = 6,94/1 = 6,94g$, $E_{Be} = 9/2 = 4,5g$, $E_B = 10,8/3 = 3,6g$,

$E_{Cr} = 52/2 = 26g$ sau $E_{Cr} = 52/3 = 17,3g$ (în funcţie de valenţă).

2. Echivalentul-gram al oxizilor se obţine prin împărţirea masei molare în grame (molul) a oxidului la produsul dintre numărul cationilor (1 sau 2) şi starea de oxidare a cationului, z:

Exemple: $$E_{X_2O_z} = M_{X_2O_z}/2 \cdot z \qquad (3.25)$$

$E_{Ag_2O} = 231,74/2x1 = 115,87g$, $E_{CaO} = 56/1x2 = 28g$,

$E_{Al_2O_3} = 102/2x3 = 17g$, $E_{MoO_3} = 144/1x6 = 24g$, $E_{Cl_2O_7} = 183/2x7 = 13,07g$

3. Echivalentul-gram al bazelor este raportul dintre molecula-gram a bazei respective şi numărul grupărilor hidroxil, HO^-:

$$E_{B(OH)_n} = M_{B(OH)_n}/n \qquad (3.26)$$

Exemple:

$E_{NaOH} = 40/1 = 40g$, $E_{Mg(OH)_2} = 58,3/2 = 29,15g$,

$E_{Fe(OH)_3} = 107/3 = 35,66\ g$, $E_{Mo(OH)_5} = 181/5 = 36,2\ g$,

4. Echivalentul-gram al acizilor se obţine prin împărţirea moleculei-gram la numărul protonilor, H^+:

$$E_{H_nA} = M_{H_nA}/n \qquad (3.27)$$

Exemple:

$E_{HCl} = 36,5/1 = 36,5\ g$, $E_{H_2S} = 34/2 = 17\ g$, $E_{H_3P} = 34/3 = 11,33\ g$,

$E_{CH_4} = 16/4 = 4g$, $E_{HNO_3} = 63/1 = 63g$, $E_{K_2SO_4} = 98/2 = 49g$,
$E_{H_3AsO_4} = 142/3 = 47,33$ g, $E_{H_4P_2O_7} = 178/4 = 44,5$ g,
$E_{H_2BO_4} = 79,8/5 = 15,96g$, iar în cazul H_3PO_3 care prezintă două trepte de ionizare avem: $E_{H_3PO_3} = 83/2 = 41,5$ g.

5. Echivalentul-gram al sărurilor variază în funcţie de natura sării; dacă este neutră, acidă sau combinaţie complexă.

Pentru săruri neutre, echivalentul-gram se obţine prin împărţirea moleculei-gram a sării respective la produsul dintre numărul cationilor şi starea de oxidare a acestora:

$$E_{B_nA_m} = M_{B_nA_m}/n \cdot m \qquad (3.28)$$

Exemple:

$E_{KCl} = 74,5/1 = 74,5$ g, $E_{CaCl_2} = 111/2 = 55,5$ g,

$E_{FeCl_3} = 162,4/3 = 54,1$ g, $E_{CCl_4} = 154/4 = 38,5$ g
$E_{PCl_5} = 218,5/5 = 43,7$ g, $E_{WCl_6} = 407/6 = 67,83$ g,
$E_{Mn(NO_3)_2} = 179/2 = 89,5$ g, $E_{Cr_2(SO_4)_3} = 392/2x3 = 65,33$ g

Pentru săruri acide, echivalentul-gram se obţine prin împărţirea moleculei-gram a sării respective la numărul de protoni substituiţi din molecula acidului iniţial:

$$E_{B_a(H_{n-a}A)_m} = M_{B_a(H_{n-a}A)_m}/a \qquad (3.29)$$

Exemple:

$E_{NaHSO_4} = 120/1 = 120$ g, $E_{NaH_2PO_4} = 120/1 = 120$ g
$E_{CaHPO_4} = 136/2 = 68$ g, $E_{Mg(H_2PO_4)_2} = 218/1 = 218$ g

Pentru săruri duble (alaunі), echivalentul-gram se obţine în mod asemănător cu cel pentru săruri neutre:

- tip $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$

$$E_{M^IM^{III}(SO_4)_2} = M_{M^IM^{III}(SO_4)_2}/(1x1+1x3) \qquad (3.30)$$

- tip sare Mohr $M_2^IM^{II}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$

$$E_{M_2^I M^{II}(SO_4)_2} = M_{M_2^I M^{II}(SO_4)_2} / 2x1+1x2 \qquad (3.31)$$

Pentru combinații complexe, calcularea echivalentului chimic ține cont de natura complexului; dacă este neelectrolit atunci se obține împărțind masa molară în grame a complexului respectiv la numărul de coordinație (ca la săruri neutre, considerînd ligandul drept anion):

$$E_{[ML_n]^0} = M_{[ML_n]^0} / n \qquad (3.32)$$

Exemple:

$E_{Fe(CO)_5} = 196/5 = 39,2$ g , $E_{Ni(CO)_4} = 170,7/4 = 42,68$ g

$E_{[Co(NH_3)_3Cl_3]^0} = 210,5/6 = 35,1$ g

- dacă este anion sau cation complex, echivalentul chimic se obține împărțind molecula-gram a ionului complex la sarcina sa:

$$E_{[ML_n]^{z+}} = M_{[ML_n]^{z+}} / z \qquad (3.33)$$

Exemple:

$E_{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 212/1x3 = 70,66$ g, $E_{[MnCl_4]^{2-}} = 197/1x2 = 98,5$ g

$E_{[Co(H_2O)_6]^{3+}} = 167/1x3 = 55,66$ g $E_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 133/1x2 = 66,5$ g

Pentru izo- și heteropoliacizi, echivalentul chimic se calculează în mod asemănător ca pentru acizi, iar în cazul cînd o parte din protoni sînt substituiți, în fel ca pentru săruri acide.*

Echivalentul chimic este foarte frecvent utilizat în calcule în cadrul experimentelor dar și în aplicații de calcul, legate de analizele chimice, de sinteze, de aplicații industriale, cît și de calcule cu caracter teoretic. Utilizarea în calcule a echivalenților chimici este mult mai comodă decît în ca-

---

*) Calcularea echivalentului chimic pentru o anumită specie de oxoanion dintr-un heteropoliacid este un pic mai complexă; se recurge la legea echivalenților chimici aplicată în cazul speciilor ionice (vezi legea echivalenților).

zul utilizării maselor atomice sau molare, prin faptul că orice reacţie chimică decurge de la echivalent la echivalent, mai mult în exprimarea concentraţiilor soluţiilor este mult mai preferabil de luat în calcule normalitatea decît alte forme de exprimare a concentraţiilor (vezi cap. Sisteme disperse).

De asemenea, cunoscînd echivalentul-gram al unui element dintr-un compus chimic şi valenţa elementului în acel compus, se poate calcula masa atomică a elementului, folosind relaţia:

$$A = E_A \cdot z \qquad (3.34)$$

3.2. Legile clasice ale chimiei

Legile combinării chimice cuprinde:

- legile ponderale (legea conservării masei substanţelor, legea proporţiilor definite, legea echivalenţilor şi legea proporţiilor multiple) şi

- legile volumetrice sau legile combinării în volume a gazelor (legea volumelor constante ; legea lui Avogadro etc).

3.2.1. Legile ponderale

3.2.1.1. Legea conservării masei substanţei a fost descoperită de M.V. Lomonosov în anul 1748 (conservarea masei) şi 1758 (conservarea energiei) şi de A.L. Lavoisier între anii 1772 - 1775 (conservarea elementelor) şi a fost verificată de Landolt (1908) şi Eötvös (1909), pe mase de un kilogram, utilizînd balanţe ultrasensibile, cu o eroare de 10^{-6} - 10^{-7} %.

> 5° Suma maselor reactanţilor şi produşilor de reacţie şi suma energiilor interconvertibile dintr-o reacţie chimică, într-un sistem închis, este o constantă.

Deci:

$$\sum m_i = \text{constant}, \qquad (3.35)$$

respectiv:

$$\sum E_i = \text{constant}. \qquad (3.36)$$

Este o lege universală pentru toate formele, proprietăţi-

le şi manifestările materiei şi face parte dintr-un principiu mai general - conservarea materiei şi a energiei - cu aplicaţii în toate domeniile de activitate tehnică.

Dar, astfel exprimată legea nu are valabilitate absolută, deoarece masa în mişcare, m_v, variază faţă de masa de repaus, m_o, conform relaţiei lui Einstein:

$$m_v = m_o / \sqrt{1 - v^2/c^2} \qquad (3.37)$$

Masa, m (g sau kg) şi energia, E (J sau eV) sînt proprietăţi ale materiei care, conform teoriei relativităţii restrînse, sînt legate prin relaţia:

$$E = m \cdot c^2 \qquad (3.38)$$

In conformitate cu această relaţie, degajarea căldurii în unele reacţii chimice (reacţii exoterme), este implicit însoţită de o pierdere de masă:

$$\Delta m = \Delta E / c^2 \qquad (3.39)$$

Pentru reacţiile chimice obişnuite, această pierdere este foarte mică şi imposibil de decelat cu ajutorul balanţelor (10^{-9} - 10^{-10} g). Din această cauză, expresia legii conservării masei în forma enunţată este valabilă numai la reacţiile chimice obişnuite. In cazul reacţiilor nucleare are loc o micşorare importantă a masei totale. In acest caz, legea conservării, universal valabilă, este:

> 6° Suma maselor şi energiilor reactanţilor şi produşilor de reacţie, într-un sistem închis, este constantă, sau suma maselor reactanţilor este egală cu suma maselor produşilor de reacţie plus deficitul de masă, dat de relaţia lui Einstein.

Deci:

$$\sum m_i + \sum E_i / c^2 \qquad (3.40)$$

sau

$$\sum m_{reactanţi} = \sum m_{produşi} + \Delta m \qquad (3.41)$$

Legea se verifică numai în unităţi de masă, cînd se exprimă în volume conduce la erori, deoarece numeroase reacţii în fază gazoasă au loc cu modificare de volum.

Legea conservării masei substanţei stă la baza formulelor, ecuaţiilor şi calculelor tehnico-chimice, iar aspecte ale acestei legi se întîlnesc în: reacţii redox (legea electroneutralităţii), reacţiile termochimice (legea Laplace-Lavoisier), reacţiile nucleare (legea conservării masei şi energiei) s.a.

Importanţa filozofică a legii conservării masei constă în aceea că afirmă şi dovedeşte caracterul increabil şi indestructibil al materiei şi caracterul ei de continuuă transformare.

Exemple:

1. Ce energie se degajă dintr-o reacţie chimică ştiind că masa total, se micşorează cu 1 gram?

R.
$$\Delta E = \Delta m \times c^2$$
$$\Delta E = 10^{-3} \times 9 \times 10^{16}\ J = 9 \times 10^{13}\ J = 56{,}18 \times 10^{31}\ eV$$
sau
$$\Delta E = 9 \times 10^{20}\ erg. = 21{,}5 \times 10^{12}\ cal.$$

2. In reacţiile chimice exoterme se poate degaja pînă la maxim 10^5 cal/mol. Să se calculeze pierderea de masă ce însoţeşte această reacţie?

R.
$$\Delta m = \Delta E/c^2 \qquad \text{Echivalentul caloriei} = 4{,}1869\ J$$
$$\Delta m = (10^5 \times 4{,}1869 \times 10^3)/(9 \times 10^{16})\ g = 0{,}0465 \times 10^{-9}\ g/mol$$

3. In reacţiile nucleare cum este cea a bombardării nucleelor de litiu cu protoni:

$$^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H^{+} \longrightarrow 2\ {}^{4}_{2}He + 17{,}3\ MeV$$

are loc o micşorare importantă a masei totale. Să se calculeze pierderea de masă ce însoţeşte această reacţie nucleară?

R.
$$\Delta E = 17{,}3\ MeV = 17{,}3 \times 10^6\ eV$$
sau
$$\Delta E = 17{,}3 \times 10^6 \times 23{,}06 \times 10^3\ cal/mol = 40 \times 10^{10}\ cal/mol.$$
sau
$$\Delta E = 167{,}5 \times 10^{10}\ J/mol, \text{ de unde:}$$
$$\Delta m = (167{,}5 \times 10^{10} \times 10^3)/(9 \times 10^{16})\ g = 18{,}69 \times 10^{-3}\ g.$$

Există şi un alt mod de rezolvare, plecînd de la reacţia chimică:

$$7{,}01600\ g + 1{,}007897\ g - 2 \times 4{,}00260\ g = 0{,}018697\ g.$$

3.2.1.2. Legea proporţiilor definite, denumită şi legea proporţiilor constante, bine definite, proporţiilor chimice sau constanţei compoziţiei, a fost stabilită de Proust, în anul

1799 (în urma unei polemici ştiinţifice cu Cl. L. Berthollet care susţinea că substanţele interacţionează în proporţii nelimitate).

> 7° Combinaţiile chimice se formează din cel puţin două elemente, într-un raport de combinare (ponderal) constant, indiferent de metodă şi de proporţia reactanţilor, sau substanţele interacţionează în raporturi de masă constante.

Deci, dacă unul dintre reactanţi este în exces, atunci excesul rămîne nereacţionat. Aşa de exemplu, dioxidul de carbon se poate obţine pe mai multe căi:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + CaO$$

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$$

$$C + 2\,H_2SO_4 = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

dar în toate cazurile raportul de masă a componenţilor este:

$$C : O = 12 : 32 = 3 : 8.$$

Conform legii, schimbarea compoziţiei substanţelor, prin transformări chimice, are loc în mod discontinuu.

Legea se aplică la compuşii stoechiometrici(cu compoziţie constantă -„compuşi proustidici"-). Însă,se cunosc o serie de compuşi chimici nestoechiometrici, cum ar fi unele substanţe naturale (MnO_2, FeS etc.), sau sintetice (MnO_2, NiOOH, V_2O_5, RuO_2, Ta_2O_5 ca atare sau hidratate), sau numeroşi compuşi intermetalici (Fe_3C, Cu_3Zn_2, Cu_3Al, Al_3Hg_4, Na_4Pb, $NiAl_3$ etc.) pentru care legea nu mai este valabilă,decît pentru microdomenii la nivel de celulă elementară.

Aplicaţiile de calcul la legea proporţiilor definite se referă la reacţiile chimice, la care desprindem următoarele cazuri:

a) determinarea excesului de reacţie unuia dintre reactanţi din mediu de reacţie,
b) deducerea condiţiei ca amestecul să fie stoechiometric, şi
c) determinarea cantităţii dintr-un component care reacţionează cu o cantitate cunoscută din alt component.

Pentru primul caz (a), la rezolvarea problemelor legate de

Întrucît aceste probleme se rezolvă utilizînd legea echivalenţilor chimici (care, de fapt, derivă din legea proporţiilor definite), le vom prezenta ca aplicaţii de calcul în paragraful următor.

3.2.1.3. Legea echivalenţilor chimici, intitulată şi a proporţiilor echivalente sau a numerelor proporţionale, derivă din legea proporţiilor definite şi a fost descoperită în anul 1791 de J.B. Richter şi K.F. Wenzel şi stabileşte că:

> 8° Masele elementelor care se combină sau se substitue, sînt proporţionale cu echivalenţii lor chimici (aceştia constituind numerele proporţionale).
>
> Echivalenţii chimici ai elementelor componente a unui sistem integral se raportează între ei, ca numere întregi şi mici, rapoartele numindu-se rapoarte de echivalenţă.

Deci, cînd interacţionează a g substanţă A cu b g substanţă B, legea stabileşte:

$$a/b = \text{achiv-g.A} \,/\, \text{echiv-g.B} \qquad (3.42)$$

ceea ce înseamnă că:

> 9° Rapoartele de masă în care interacţionează două substanţe, este egal cu raportul echivalenţilor gram a celor două substanţe.

Exemplu:

Pentru Al_2O_3 şi CO_2 raportul gravimetric de combinare al elementelor este: Al:O = 54:48 = 9:8, respectiv C:O = 12:32 = 3:8, rezultă că rapoartele de echivalenţă a elementelor componente sînt 9/8 pentru Al_2O_3 şi 3/8 pentru CO_2, iar numerele proporţionale (echivalenţii chimici) pentru aceste elemente sînt: aluminiu = 9, carbon = 3, oxigen = 8.

Cînd am definit echivalentul chimic, am văzut că pentru acelaşi element, poate lua diferite valori, funcţie de:

- valenţa sau sarcina ionului,
- natura compusului din care face parte
- şi natura reacţiei la care participă.

Astfel, din legea echivalenţilor chimici reese că, pentru un compus, raportul cantităţilor în greutate dintre atomii sau ionii constituenţi este egal cu raportul echivalenţilor-gram ale celor două componente ale compusului şi respectiv cu raportul procentelor în greutate:

$$\frac{m_A n-}{m_B m+} = \frac{E_A n-}{E_B m+} = \frac{\% A}{\% B} \qquad (3.43)$$

Deci, rezultă că echivalentul chimic pentru un atom sau un ion dintr-un compus poate avea mai multe valori, în funcţie de natura compusului.

Exemplu:

Azotul din oxizii de azot are următoarele valori pentru echivalenţii chimici:

E_N din N_2O este 14, E_N din NO este 14/2 = 7,
E_N din N_2O_3 este 14/3 = 4,66 , E_N din NO_2 este 14/4 = 3,4 , iar
E_N din N_2O_5 este 14/5 = 2,8.

Ca o consecinţă a legii echivalenţilor, echivalentul chimic al unui compus este suma echivalenţilor părţilor componente:

$$E_{B_nA_m} = E_B m+ + E_A n- \qquad (3.44)$$

de unde echivalentul chimic pentru un ion, va fi:

$$E_B m+ = E_{B_nA_m} - E_A n-, \text{ respectiv } E_A n- = E_{B_nA_m} - E_B m+ \qquad (3.45)$$

Exemple:

1. Echivalentul Ca^{2+} din $CaSO_4$ este 40/2 = 20, iar a ionului SO_4^{2-} este 96/2 = 48. Echivalentul chimic al $CaSO_4$ este 136/2 = 68.
2. $E_{Al^{3+}}$ din $AlPO_4$ este 27/3 = 9, iar a PO_4^{3-} este 95/3 = 31,66, E_{AlPO_4} este 122/3 = 40,66

O altă consecinţă a legii echivalenţilor, este că, la toate reacţiile chimice (acido-bazice, redox sau de complexare), echivalentul chimic al unui reactant se calculează prin raportul dintre masa sa molară sau atomică şi numărul de echivalenţi cu care reacţionează, îi substituie sau care rezultă din reacţie:

Exemple:

1. Reacţii prin mecanism acide-bazice:

a) $P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$, $E_{P_2O_5} = M_{P_2O_5}/2 = 115/2 = 57,5$

$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$, $E_{P_2O_5} = M_{P_2O_5}/4 = 115/4 = 28,75$

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$, $E_{P_2O_5} = M_{P_2O_5}/6 = 115/6 = 19,16$

b) $Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$, $E_{Na_2CO_3} = 106/2 = 53$

$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + \underline{AgCl}$, $E_{AgNO_3} = 170/1 = 170$

$Na_2SO_4 + BaCl_2 = \underline{BaSO_4} + 2NaCl$, $E_{Na_2SO_4} = 142/2 = 142$

c) $H_nA + B(OH)_m = n\,H_2O + B_mA_n$, $E_{H_nA} = M_{H_nA}/n$ (cazul n=m)

$H_nA + B(OH)_m = m\,H_2O + BH_{n-m}A_n$, $E_{H_nA} = M_{H_nA}/n$ (cazul n>m)

$yH_nA + xB(OH)_m = xm\,H_2O + (B)_x(H_{yn-xm}A)_y$, $E_{H_nA} = M_{H_nA}/xn$

In toate aceste cazuri echivalentul chimica al unui reactant este masa sa molară raportat la numărul de echivalenți cu care a reacționat, i-a substituit sau care au rezultat din reacție.

Deci, lucrurile sînt simple pentru reacții de combinare, de descompunere sau de dublu schimb , diferă un pic în cazul reacțiilor de neutralizare (cînd rezultă săruri acide), echivalentul acidului sau a bazei care reacționează este masa moleculară raportată la numărul de protoni substituiți.

Pentru verificare se aplică legea echivalenților:

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{M_A \cdot (A_A)}{M_B \cdot (A_B)}^{*} \text{ sau } \frac{E_A}{E_C} = \frac{M_A}{M_C} \text{ sau}$$

$$\frac{E_A}{E_D} = \frac{M_A}{M_D} \text{ sau } \frac{E_B}{E_C} = \frac{M_B}{M_C} \text{ etc,}$$

considerînd cazul general a unei reacții chimice:

$$aA + bB = eC + dD$$

---

*) raportul maselor molare sau atomice, după caz.

2. Reacții de oxido-reducere (redox):

In acest caz se aplică o consecință a legii echivalenților legea electroneutralității(conservării sarcinii electrice):

> 10° Intr-un sistem de cupluri redox, numărul electronilor acceptați de oxidant este egal cu numărul electronilor cedați de reducător .

Deci, în reacțiile de oxido-reducere, echivalentul chimic se calculează, prin raportul masei molare sau atomice și numărul de electroni cedați sau primiți de o simgură moleculă, ion sau atom.

$$E_{AB(x)} = \frac{M_{AB}(\text{sau } A_A \text{ sau } A_B)}{n(\text{nr. } e^- \text{ schimbați})}$$

a) $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$, $E_{Cu} = 63,54/2 = 31,77$

b) $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$E_{KMnO_4} = 158/5 = 31,6$, iar pentru $R_{Fe^{2+}} = 56/1 = 56$

c) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14\,HCl = 2CrCl_3 + 8KCl + 3I_2 + 7H_2O$

$$E_{K_2Cr_2O_7} = M_{K_2Cr_2O_7} / 3 = 294/3 = 98, \quad E_{KI} = M_{KI}/1 = 166$$

d) $H_2O_2 + CaOCl_2 = O_2 + CaCl_2 + H_2O$

$$E_{H_2O_2} = M_{H_2O_2}/2 = 34/2 = 17, \quad E_{CaOCl_2} = M_{CaOCl_2}/2 = 127/2=63,5$$

e) $H_2O_2 + MnSO_4 + NaOH = MnO_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4 + H_2O$

$$E_{H_2O_2} = M_{H_2O_2}/2 = 34/2 = 17, \quad E_{MnSO_4} = M_{MnSO_4}/2 = 151/2=75,5$$

f) $NaClO + 2NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$

$$E_{NaClO} = M_{NaClO}/(1+2) = 74,5/3=24,83$$

g) $ZnO_2 + 2KNO_2 + H_2SO_4 = KNO_3 + K_2SO_4 + 2NO + H_2O$

$$E_{KNO_2} = M_{KNO_2}/(2+1) = 85/3 = 28,33.$$

h) $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$

$$E_{MnCl_4} = M_{MnCl_4}/2 = 197/2 = 98,5$$

3. Reacţii de complexare. In cadrul combinaţiilor complexe distingem
- complecşi clasici, de coordinaţie, sau de tip Wernerian, ca de exemplu:

$Na_2[MnCl_4]$, $[Co(H_2O)_6]Cl_3$, $Ni(CO)_4$ etc.

- complecşi moleculari sau complecşi cu transfer de sarcină:

$F_3B \leftarrow NH_3$, $C_6H_6 \cdot I_2$ etc.

In cadrul reacţiilor de complexare echivalentul chimic se calculează pe baza reacţiei dintre generatorul de complex sau a ionului complex cu liganzi, care formează sfera de coordinaţie - ce se comportă ca o unitate structurală:

$$E_{M^{z+}} \text{ sau } E_{[ML_n]^{z\pm}} = A_{M^{z+}}/n \text{ sau } M_{[ML_n]^{z\pm}}/n,$$

unde n este numărul de coordinaţie, respectiv numărul de liganzi substituiţi.

a) $Co^{3+} + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+}$

$$E_{Co^{3+}} = A_{Co^{3+}}/6 = 59/6 = 9,83$$

b) $Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$

$$E_{Fe^{3+}} = A_{Fe^{3+}}/6 = 56/6 = 9,33$$

c) $Fe + 5CO = Fe(CO)_5$

$$E_{Fe} = A_{Fe}/5 = 56/5 = 11,2$$

d) $Co^{3+} + 3NO_2^- + 3NH_3 = [Co(NH_3)_3(NO_2)_3]^0$

$$E_{Co^{3+}} = A_{Co^{3+}}/6 = 59/6 = 9,83$$

e) $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2\ en = [Coen_2(NH_3)_2]^{3+} + 4\ NH_3$

$E_{[Co(NH_3)_6]^{3+}} = M_{[Co(NH_3)_6]^{3+}}/4$ (numărul punctelor de coordinație la care are loc substituția).

f) In cazul complecșilor moleculari, care de obicei prezintă componenții în raport de 1:1 echivalentul este masa molară a generatorului de complex sau a adendului supra unu.

g) $2[Coen_2(H_2O)_2]^{3+} = [en_2Cr\langle^{OH}_{OH}\rangle Cren_2]^{4+} + 2H_3O^+$ (cc. polinucleară)

$E_{[Coen_2(H_2O)_2]^{3+}} = M_{cc}/6$

3.2.1.4. Aplicații de calcul la legea proporțiilor definite și la legea echivalenților chimici

Aplicațiile de calcul la legile proporțiilor definite și legea echivalenților chimici se referă la reacțiile chimice, la care desprindem următoarele cazuri:

a) detrminarea excesului unuia dintre reactanții din mediu de reacție,

b) deducerea condoției ca amestecul de reacție să fie stoechiometric,

c) determinarea cantității dintr-un component care reacționează cu o cantitate cunoscută din alt component.

a) Pentru cazul general, în rezolvarea problemelor, de determinare a excesului unuia dintre reactanți, se consideră că reacționează a g substanță A cu b g substanță B, apoi se stabilesc condițiile pentru cazul în care reacția nu este totală și se determină excesul.

Exemplu:

Reacțiile chimice se desfășoară în strictă conformitate cu legea proporțiilor definite și legea echivalenților chimici, potrivit cărora:

$$\text{echiv.g.A/echiv.gB} = a/b \qquad (3.49)$$

Tipul de probleme la care ne referim cuprinde următoarele cazuri în care reacția nu este totală:

$$\text{echiv.g.A/echiv.g.B} > a/b \qquad (3.50)$$

$$\text{echiv.g.A/echiv.g.B} < a/b \qquad (3,51)$$

Pentru primul caz (relația 3,50), substanța B este în exces, și excesul se calculează după formula:

$$exces_B = b - (a \times echiv.g.B)/echiv.g.A \qquad (3.52)$$

Pentru al doilea caz(relaţia 3.51) substanţa A este în exces:

$$exces_A = a - (b \times echiv.g.A)/echiv.g.B \qquad (3.53)$$

1. Reacţionează cantităţi egale de carbon şi oxigen. Să se arate care dintre reactanţi este în exces.

R.

$$C + O_2 = CO_2$$

Din mulţimea de ipoteze posibile, două sînt mai comode: fie considerăm 12 g C şi 12 g O_2, fie 16 g C şi 16 g O_2. O alegem pe prima. In acest caz se aplică formula (3,52):

deoarece $echiv.g.C/echiv.g.O = (12/4)/(16/2) = 3/8$

dar $3/8 < 12/12$

deci reacţia nu este totală,se consumă tot oxigenul, în exces este carbonul:

$$exces_C = 12 - (12 \times 3)/8 = 12 - 4,5 = 7,5g$$

Clasic problema se poate rezolva astfel:

$$C + O_2 = CO_2,$$

considerîn cazul 1, cu carbonul în exces, 12 g. oxigen va consuma:

12 x (1x12)/(2x16) = 4,5 g carbon, de unde carbonul în exces va fi:

12 - 4,5 = 7,5 g C.

b)In al doilea caz general de rezolvare a problemelor, legat de deducerea condiţiei ca amestecul de reacţie să fie stoechiometric, avem două posibilităţi:

- cînd reactanţi sînt puri, se aplică relaţia (3.49) şi
- cînd reactanţii sînt sub formă de soluţii sau amestecuri (într-un sistem sumativ) de concentraţii cunoscute, rezultă că a g sistem cu component A cu c_1% reacţionează cu b g sistem cu component B cu c_2% şi atunci avem:

$$(a \times c_1)/(b \times c_2) = echiv.g.A/echiv.g.B \qquad (3.54)$$

$$c_1 \times a \times echiv.g.B = c_2 \times b \times echiv.g.A \qquad (3,55)$$

Exemplu:

1. Să se determine amestecul stoechiometric al reacţiei dintre o soluţie de HCl 10 % şi o soluţie de NaOH 20 %, ştiind că greutatea amestecului de reacţie este 254 g.

R. $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

Aplicăm relaţia (3.54):

$$c_1 \times a \times echiv.g\ NaOH = c_2 \times b \times echiv.g.\ HCl$$

deci:

$36,5/40 = (a \times 10)/(b \times 20)$ de unde rezultă că:

$71/56 = a/b$.

Din legea conservării masei rezultă că:

$a + b = 254$ = masa reactanţilor

iar $56 \cdot a = 71 \cdot b$

de aici rezultă că $a = 142$ g (14,2g HCl)
$b = 112$ g(22,4g NaOH)

2. Cecantitate de soluţie 50 % H_2SO_4 va reacţiona cu 100 g NaOH 20 %?

R. $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$

$m_{H_2SO_4}/m_{NaOH} = 49/40$

$(x/2)/20 = 49/40$

$x = 49$ g H_2SO_4 50 %.

c) Din acest ultim caz derivă şi posibilitatea determinării cantităţii dintr-un component care reacţioneaz+ cu o cantitate cunoscută din alt component cînd se aplică tot relaţiile(3.54) sau (3.55).

3.2.1.5. Legea proporţiilor multiple a fost formulată de către J. Dalton în anul 1804, şi stabileşte:

> II° Raportul dintre diferitele cantităţi ale unui element care se combină cu aceiaşi cantitate dintr-un alt element, pentru a forma mai mulţi compuşi chimici, sînt numere întregi şi mici.

Exemple: În cazul oxizilor azotului:

N_2O	28:16	sau 14:8	sau 1/1
NO	14:16	sau 14:16	sau 1/2
N_2O_3	28:48	sau 14:24	sau 1/3
NO_2	14:32	sau 14:32	sau 1/4
N_2O_5	28:80	sau 14:40	sau 1/5

Această lege, precum şi cea a proporţiilor definite stabilesc, pe baze experimentale, că rapoartele de combinare a două elemente nu variază continuu ci în salturi; deci, în combinaţii participă numai atomi întregi şi nu fracţiuni de atomi.

Din legile ponderale reies următoarele concluzii:

- elementele, în diverse combinaţii, pot avea mai mulţi echivalenţi,

- reacţiile chimice au loc pe bază de echivalenţi şi
- masa atomică este egală cu unul dintre echivalenţi sau cu un multiplu al acestuia.

3.2.2. Aplicaţiile de calcul la legile ponderale

3.2.2.1. Compoziţia substanţelor

Cunoaşterea compoziţiei substanţelor este foarte necesară în calcule stoechiometrice.

Compoziţia substanţelor, denumită în mod curent compoziţie elementară[*] se exprimă prin rapoarte (părţi) de masă sau procente de masă ale elementelor care intră în compoziţia moleculelor şi se stabileşte pe baza formulei chimice sau a unor date furnizate de analiza chimică sau sinteza substanţei respective.

Exemple:

1. Să se exprime compoziţia acidului percloric pe baza formulei sale moleculare, $HClO_4$.

Rezolvare

a) compoziţia în părţi de masă:

H:Cl:O = 1·1 : 1·35,5 : 4·16 = 1:35,5:64 (rezultatul se prezintă de obicei prin raportul celor mai mici numere întregi ale maselor elementelor ce compun molecula).

b) compoziţia procentuală:

$M_{HClO_4} = 100,5$

H% = (1/100,5)·100 = 1,005; Cl% = (35,5/100,5)·100 = 35,323;

O% = (64/100,5)·100 = 63,672

2. Prin arderea a 4,05 g bandă de magneziu pur a rezultat 6,72 g oxid de magneziu. Să se stabilească compoziţia oxidului.

Rezolvare

Cantitatea de magneziu, respectiv de oxigen, exprimată în procente, va fi: Mg% = (4,05/6,72)·100 = 60,27; O% = (2,67/6,72)·100 = 39,73

3. Prin încălzirea a 72,2 g oxid roşu de mercur, acesta s-a descompus, punînd în libertate întreaga cantitate de oxigen conţinută. În fiola de cîntărire a rămas 66,86 g mercur. Se cere să se calculeze compoziţia procentuală, în elemente, a oxidului roşu de mercur.

Rezolvare

Hg% = (66,86/72,2)·100 = 92,60; O% = (5,34/72,2)·100 = 7,40

---

[*]) Compoziţia elementară se poate stabili pe baza formulei chimice (exemplu 1) din date de sinteză (exemplul 2), de descompunere chimică (exemplu 3) sau de analiză cantitativă (exemplul 4); ultima putîndu-se efectua prin diverse metode chimice (gravimetrice, volumetrice şi analiza gazelor) sau metode fizico-chimice (colorimetrice, flam-fotometrice, spectroscopică, electrolitică, potenţiometrică, cromatografică etc.)

4. Prin calcinarea a 24,50 g clorat de potasiu, acesta s-a descompus total la KCl şi oxigen, în creuzet rămînînd 14,90 g KCl. Printr-o metodă de analiză chimică volumetrică s-a determinat cantitatea de clor conţinută în reziduu, obţinîndu-se 7,08 g.
Se cere să se calculeze compoziţia procentuală, în elemente a cloratului de potasiu pur.

Rezolvare

$$\%Cl = (7,08/24,50)\cdot 100 = 29 \; ; \; K\% = \left(\frac{14,90-7,08}{24,5}\right).100 = 31,9 \; ;$$
$$O\% = \left(\frac{24,5-14,9}{24,5}\right).100 = 39,1$$

Compoziţia unei substanţe se poate raporta, în funcţie de necesităţi, la: elementele, ionii, oxizii, sărurile care compun substanţa, sau la substanţa umedă, substanţă uscată, substanţă anhidră etc.

Exemple:

5. Să se calculeze compoziţia procentuală în oxizi, asulfatului de sodiu pur cristalizat, care are formula $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ şi masa moleculară egală cu 322,2.

Rezolvare

Formula sulfatului de sodiu se mai poate scrie: $Na_2O \cdot SO_3 \cdot 10H_2O$.
Se calculează masa moleculară a fiecărui oxid şi se raportează la greutatea întregii molecule:

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = 322,2$;
$Na_2O = 61,92$
$SO_3 = 80,06$
$H_2O = 18,01$

$Na_2O\% = (61,92/322,2).100 = 19,23$
$SO_3 = (80,06/322,2).100 = 24,85$
$H_2O = (18,01/322,2).100 = 55,92$

6. Au fost analizate două probe de dioxid de mangan activ. În prima probă s-a găsit 7,70 % umiditate şi 57,93% mangan, iar în a doua 3,31% umiditate şi 59,96% mangan. Cum se pot compara aceste probe?

Rezolvare

Pentru a putea compara probele între ele, conţinutul în mangan din ambele probe se va raporta la substanţă uscată. Rezultatul analizei fiind în procente, se consideră greutatea probei umede egală cu 100,00g.

PROBA I: 100 - 7,70 = 92,30 substanţă uscată

92,3 .....57,93 g Mn pur
100 g subst.usc...x
x = (57,93/92,3).100
x = 62,76 % Mn

PROBA II: 100 - 3,31 = 96,69 g subs.uscată

96,69.....59,96 g Mn pur
100 gsubst.usc... x
x = (59,96/96,69).100
x = 62,01 % Mn

Deci, cele două probe nu sînt indentice din punct de vedere al conţinutului în mangan şi mici în conţinutul în apă.

Formula generală pentru calcularea compoziţiei raportată la substanţa umedă din proba uscată se poate deduce prin calcul, şi anume:

100 g material umed conţine g grame component pur

100 g material uscat conţine G grame component uscat;

de unde:

$$G\ \% = g/(100-u)\cdot 100 \qquad (3.56)$$

unde:

g - conţinutul în procente al unui component din proba umedă (cîntărită);

G - conţinutul (în procente) al componentului raportat la substanţă uscată (sau purificată)*;

u - conţinutul de umiditate, în procente (sau de alte componente volatile - de impurificare)

Exemplu:

1. La analiza unui şlam roşu perfect uscat s-au obţinut următoarele rezultate:

Fe_2O_3 - 48,5 %, Al_2O_3 - 15,7 %, SiO_2 - 14,3 %,

TiO_2 - 6,5 %, CaO - 2,3 %, Na_2O - 12,7 %.

Prin uscarea unei probe de 2,0760 g din produsul iniţial, umed, pînă la îndepărtarea totală a umidităţii, greutatea probei a scăzut la 1,8350 g. Să se calculeze compoziţia procentuală a şlamului roşu umed.

Rezolvare:

Dacă 2,076 g .....0,241 g apă

100 g x

$$x = 11,61\ \%$$

Aplicăm relaţia (3,56), de unde rezultă că şlamul roşu conţine:

$$Fe_2O_3\ \% = \frac{48,5(100-11,61)}{100} = 42,87$$

$$Al_2O_3\ \% = \frac{15,7(100-11,61)}{100} = 13,87$$

$$SiO_2\ \% = \frac{14,3(100-11,61)}{100} = 12,64$$

$$TiO_2\ \% = \frac{6,5(100-11,61)}{100} = 5,75$$

$$CaO\ \% = \frac{2,3(100-11,61)}{100} = 2,03$$

$$Na_2O\ \% = \frac{12,7(100-11,61)}{100} = 11,23$$

3.2.2.2. Stabilirea formulelor chimice

Formule chimică reprezintă, prin intermediul unui sistem simbol - indice ale elementelor componente, molecula substanţei chimice. Se deosebesc următoarele trei tipuri de formule pentru o substanţă: formule brute (sau empirice), formule moleculare, formule specifice şi formule structurale.

a) Formula brută, indică natura elementelor care intră în

compoziţia moleculei şi numărul atomilor din fiecare tip de element, raportate la unul dintre ele.

Formula brută se stabileşte prin calcul cunoscînd compoziţia substanţei determinată prin analiză chimică (elementară sau funcţională). Se procedează astfel:

- se împarte cantitatea din fiecare element component (exprimată în procente de masă, grame sau rapoarte de masă) la masa sa atomică, obţinîndu-se rapoartele dintre numerele de atomi ale fiecărui element component, exprimat de obicei prin numere fracţionare şi apoi,
- numerele rezultate se împart la cel mai mic dintre ele, formula obţinută este formula empirică sau formula brută.

Formula moleculară indică natura şi numărul de atomi din fiecare element, conţinuţi într-o moleculă de substanţă. Formula moleculară coincide cu formula brută sau este un multiplu întreg al acesteia. Acest multiplu este tocmai raportul dintre masa molară şi masa empirică (calculată pe baza formulei brute).

Formula specifică este formula substanţei pentru unitatea de masă. De exemplu pentru o substanţă cu formula specifică $A_aB_bC_c\ldots$ indicii a, b, c, ... reprezintă numărul de atomi din fiecare element A, B, C, ... conţinuţi în unitatea de masă a substanţei (1 kg). Formula specifică este frecvent folosită în calculul combustiei propelanţilor pentru rachete.

Formula structurală, indică numărul şi tipul atomilor constituenti, poziţia lor în moleculă (dispoziţia spaţială şi succesiunea de legare în moleculă) şi natura legăturilor chimice dintre particule. Substanţele cu aceiaşi formulă moleculare dar cu structură diferită sînt izomere.

Exemple:

1. Care este formula brută a unui compus a carei analiză indică compoziţia: 18,18 % K, 18,18 % Cr şi 63,64 % O ?

R. Formula brută: $K_xCr_yO_z$.

a) x:y:z = 18,18 : 18,18 : 63,64;

x:y:z = (18,18/18,18):(18,18/18,18):(63,64/18,18)

x:y:z = 1 : 1 : 3,5 sau x:y:z = 2 : 2 : 7.

Deci: $K_2Cr_2O_7$

b) x = 18,18/39; y = 18,18/52; z=63,64/16

x = 0,466; y = 0,35; z = 3,98; acum se împarte prin cel mai mic număr:

X = 0,466/0,35 = 1,33
Y = 0,35/0,35 = 1,00
Z = 3,98/0,35 = 11,37

$K_{1,33}Cr_{1,00}O_{11,37}$ (formula brută)

2. Să se stabilească formula moeculară a substanței cu compoziția Na:S:O = 23:16:24 și masa molară M = 126.

R. $Na_xS_yO_z$ - formula brută

$x' = 23/23 = 1$; $y' = 16/32 = 0,5$; $z' = 24/16 = 1,5$

$x = 1/0,5 = 2$; $y = 0,5/0,5 = 1$; $z = 1,5/0,5 = 3$

deci:

Na_2SO_3 (sulfit de sodiu) a cărei masă molară este tocmai M = 126, deci:

Formula moleculară $(Na_2SO_3)_n = 126$ de unde n = 1.

3. Prin tratarea la cald cu soluție de NaOH a unui compus A se degajă un gaz B cu compoziția N % = 82,35 și H % = 17,65, rezultînd un compus C cu compoziția Na:N:O = 23:14:32 și apă. Să se identifice compușii A, B și C.

R. $B: N_xH_y$ - formula brută, $x' = 82,35/14 = 5,88$ și $y = 17,65/1$

de unde rezultă NH_3

C: $Na_xN_yO_z$ - formulă brută, x = 23/23=1, y=14/14=1, z=32/16=2

deci: $NaNO_2$

$$A + NaOH \xrightarrow{t^oC} NH_3 + NaNO_2 + H_2O$$

de unde A va fi: NH_4NO_2

3.2.2.3. Determinarea maselor atomice

In determinarea maselor atomice prin relații de calcul se folosesc patru metode: metoda reacțiilor chimice, metoda Cannizzaro, metoda Dulong-Petit și metoda izomorfismului.

1. Metoda reacțiilor chimice, utilizează legile ponderale ca aplicații într-o reacție chimică, respectiv legea conservării masei substanței, legea proporțiilor definite și legea echivalenților chimici.

Exemplu:

1. Să se determine masa atomică a clorului știind că 4,8 g KCl precipită cu $AgNO_3$ cînd rezultă 9,24 g AgCl, masa K = 39, iar a Ag = 108.

R.

KCl.....AgCl

(39+x)g .....(108+x)g

4,8 g.....9,24 g

x = 35,5 g.

2. Metoda Cannizzaro, utilizează definiţia atomului: cantitatea ce ami mică dintr-un element care se poate găsi într-o moleculă este un atom.

Cunoscînd compoziţia cantitativă gravimetrică a mai multor compuşi ai unui element şi masele lor molare, rezultă că, cantitatea cea mai mică de element dintr-un mol de compus, va fi atomul-gram; acesta fiind numeric egal cu masa atomică relativă.

Exemplu:

1. Să se determine masa atomică a azotului prin metoda Cannizzaro, cunoscînd:

Substanţele	Masa molară	% N
amoniac	17	82,4
acid azotic	63	22,22
uree	60	46,7
protoxid de azot	44	63,7

Cu ajutorul acestor date se calculează, pentru fiecare substanţă, conţinutul de azot în moleculă, printr-o regulă de trei simple.

amoniac.....14 g N
acid azotic 14 g
uree..... 28 g
protoxid... 28 g, de aici rezultă că cantitatea cea mai mică de azot dintr-o moleculă este 14 g, de unde masa atomică a azotului reprezintă 14 unităţi de carbon.

3. Metoda Dulong şi Petit, utilizează regula lui Dulong şi Petit, care se enunţă astfel: căldura atomică a substanţelor solide, greu volatile, este o valoare aproape constantă, egală în medie cu 6,2. Acest număr reprezintă căldura atomică a elementelor menţionate:

$$c \cdot A = 6,2 \qquad (3.57)$$

unde c - căldura specifică, iar A - masa atomică.

Deci, determinînd căldura specifică se poate determina masa atomică.

Exemplu:

1. Să se calculeze masa atomică a aluminiului, cunoscînd căldura lui specifică, a cărui valoare este 0,214 $cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$.

R.

$$c \cdot A = 6,2$$

$$A = 6,2/c = 6,2/0,214 = 28,97 \text{ g}$$

Prin metode actuale valoarea cea mai exactă pentru aluminiu este de 26,98 g. Cu toată această diferenţă metoda este importantă în determinarea amselor atomice cu ajutorul echivalenţilor, cînd metoda Dulong şi Petit se utilizează la calcularea valenţei elementului respectiv.

4. Metoda izomorfismului, are la bază compoziţia moleculară analogă a substanţelor izomorfe. De exemplu $KClO_4$ cu $KMnO_4$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ cu $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, etc.

Cunoscînd masa molară a ambelor substanţe izomorfe diferenţa dintre ele va fi dată de diferenţa maselor atomice a celor două elemente care formează substanţele izomorfe. Cunoscînd masa atomică a unuia dintre elemente se poate afla masa atomică a celuilalt element astfel:

a - dacă elementul necunoscut este mai greu, se adaugă la masa atomică a elementului cunoscut diferenţa dintre masele atomice molare,

b - dacă elementul necunoscut este mai uşor, se scade din masa atomică a elementului cunoscut diferenţa obţinută.

Exemplu:

1. Să se calculeze masa atomică a manganului, ştiind că $KMnO_4$ este izomorf cu $KClO_4$. Masa molară a $KMnO_4$ este 158, iar a $KClO_4$ 138,5; masa atomică a clorului este 35,5.

R. $M_{KMnO_4} - M_{KClO_4} = 158 - 138,5 = 19,5$

Deoarece masa $KMnO_4$ este mai mare decît a $KClO_4$, rezultă că manganul are masa molară mai mare decît a clorului:

$$M_{Mn} = M_{Cl} + 19,5 = 35,45 + 19,5 = 54,95$$

Uneori, date experimentale nu indică masele molare ale substanţelor izomorfe şi nici nu dau valori din care să se poată calcula, dar există alte date cu ajutorul cărora se poate deduce masa atomică a elementului necunoscut, dacă i se stabileşte compoziţia moleculară prin izomorfism.

Exemplu:

2. Metafosfatul şi metavanadatul de sodiu sînt izomorfe. Încălzind într-un curent de clor şi de acid clorhidric o probă de 6,100 g metavanadat de sodiu, rămîne un reziduu de 2,923g format din NaCl. Să se calculeze, din aceste date masa atomică a vanadiului.

R. Formula metafosfatului fiind $NaPO_3$ rezultă că a metavanadatului va fi: $NaVO_3$

Se va calcula mai întîi cantitatea de sodiu conţinută în probă:

$$NaCl/Na = 58,5/23 = 2,93/G_{Na}$$

$$G_{Na} = 1,15 \text{ g Na}$$

Se calculează masa molară a metavanadatului de sodiu:

$$M_{NaVO_3}/A_{Na} = 6,1/1,15 = 122 \text{ g}$$

Cunoscînd masa molară a metavanadatului, se poate afla masa atomică a vanadiului:

$$122 - (23 + 3x16) = 51 \text{ g.}$$

3.2.2.4. Determinarea maselor molare.

Pentru determinarea maselor molare a substanţelor se poate folosi una dintre cele trei metode uzuale:

- metoda măsurării densităţii gazelor(utilizată în cazul substanţelor în stare gazoasă sau care pot fi aduse cu uşurinţă, fără a se descompune, în stare de vapori);
- metoda măsurării în soluţie, utilizînd proprietăţile soluţiilor (metoda crioscopică, metoda ebulioscopică şi metoda osmometrică) şi se foloseşte în cazul substanţelor care se dizolvă într-un solvent oarecare fără să se descompună, fără să se disocieze sau să se asocieze, sau să se combine cu solventul;
- metoda însumării maselor atomice, aplicabilă substanţelor cu formulă moleculară binecunoscută.

1. Metoda măsurării densităţii gazelor, utilizează densitatea relativă a unui gaz în raport cu aerul, hidrogenul sau alt gaz a cărui densitate şi masă molară o cunoaştem.

Se ştie că, de exemplu, la 0^oC şi 760 mm Hg un litru de aer cîntăreşte 1,293 g, iar un litru de hidrogen cîntăreşte 0,07 g cu masele molare 28,9 pentru aer şi 2 g pentru hidrogen.

Utilizînd relaţia (3.21) se poate determina masa molară a unei substanţe determinînd densitatea relativă în raport cu aerul sau hidrogenul:

$$M_x = d_{aer} \cdot 28,9 \qquad (3.58)$$

sau

$$M_x = d_{H_2} \cdot 2 \qquad (3.59)$$

unde

$$d_{aer} = m_x / m_{aer}, \text{ iar } d_{H_2} = m_x / m_{H_2} \qquad (3.60)$$

cu m_x, m_{aer} şi m_{H_2} masele unor volume egale, şi în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, de substanţă necunoscută, aer şi respectiv hidrogen.

Exemple de calcul sînt prezentate la § 3.1.4. - b -.

2. Metodele măsurătorilor în soluţii, permite determinarea

maselor molare prin utilizarea proprietăţilor soluţiilor lichide sau solide diluate, cum ar fi: presiunea osmotică, legile lui Raoult aplicate punctului de fierbere (ebulioscopia) sau punctului de congelare (crioscopia)* şi altele. In acest scop se folosesc relaţiile:

$$\Pi = (G/M)\cdot(RT/V), \qquad (3.61)$$

aplicată în cazul măsurătorilor osmometrice, unde Π este presiunea osmotică a unei soluţii de concentraţie cunoscută, G - cantitatea de substanţă dizolvată, exprimată în grame, M - masa molară a substanţei dizolvate, R- constanta gazelor, T- temperatura absolută a soluţiei, iar V - volumul soluţiei (în cazul soluţiilor diluate poate fi aroximată prin volumul soventului);

$$M_x = K_e \frac{1000\cdot m'}{\Delta t\cdot m''}, \qquad (3.62)$$

care stă la baza metodei ebulioscopice de determinare a masei molare a substanţelor netransformabile în vapori (la care, deci, nu se poate folosi metoda măsurării densităţii vaporilor, dedusă din ecuaţia de stare a gazelor idiale), unde K_e- constanta ebulioscopică, m'- masa în grame a substanţei dizolvate (de determinat), m" - masa în grame a solventului, Δt - creşterea punctului de fierbere a soluţiei;

$$M_x = K_c \frac{1000\cdot m'}{\Delta t\cdot m''} \qquad (3.63)$$

este expresia similară celei folosite în ebulioscopie, pentru mase molare prin metoda crioscopică, unde K_c- constanta crioscopică, ira ceilalţi termeni au aceleaşi semnificaţii ca şi în cazul relaţiei (3.62).

Exemple:

1. Să se calculeze masa molară a ureei ştiind că o soluţie de 4% în apă (Ke=1,86) se solidifică la temperatura de -1,29°C.

R. $M_x = K_e(4\cdot1000)/(1,29\cdot96) = 60$

2. Presiunea osmotică la 25°C a unei soluţii apoase de ferocianură de potasiu ($K_3/Fe(SCN)_6/$), cu titru $=29\cdot10^{-4}$ g/ml şi coeficientul os-

---

*) vor fi tratate pe larg la proprietăţile soluţiilor.

motie de 1,00, este de 0,148 atm. Să se calculeze masa molară a complexului hexacian-feratul (III) de potasiu.

R.

$$M_x = (CRT)/\Pi, \quad C \text{ în g/l}, \; R = 0{,}082, \text{ iar } T \text{ în } ^{\circ}K.$$

$$M_x = (20 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}082 \cdot 298)/0{,}148 = 329$$

3. **Metodele** de determinare a maselor molare prin însumarea maselor atomice utilizează formula moleculară a substanţei respective, cînd cunoscînd masele atomice ale elementelor componente se face însumarea acestora conform formulei.

Exemple:

1. Pornind de la masele atomice să se determine masele molare ale substanţelor: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $/Co(NH_3)_6/Cl_3$.

R. a. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $M = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 + 10 \cdot 18 = 322$

b. $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $M = 39 + 35{,}5 + 24 + 2 \cdot 35{,}5 + 6 \cdot 18 = 349{,}5$

c. $/Co(NH_3)_6/Cl_3$, $M = 59 + 6 \cdot 17 + 3 \cdot 35{,}5 = 267{,}5$

3.2.3. Legile combinării în volume a gazelor

3.2.3.1. Legea volumelor constante, denumită şi legea proporţiilor definite în volume, este varianta legii ponderale, în cazul gazelor, pentru care măsurarea volumelor este mai simplă decît cîntărirea.

Legea a fost descoperită în anul 1808 de J.L. Gay Lussac şi se referă la gaze care reacţionează între ele:

> 12° Volumul a două substanţe simple, gazoase, care se combină, se raportează între ele şi faţă de volumul substanţei compuse gazoase, rezultate din reacţie, ca numere întregi şi mici, dacă sînt măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură.

Din studiul reacţiilor în fază gazoasă s-a stabilit că volumul substanţelor gazoase rezultate, faţă de suma volumelor substanţelor gazoase reactante, poate fi:

- egal, dacă volumele reactanţilor sînt egale;
- mai mic, dacă volumele reactanţilor nu sînt egale(tabe-

lui 5).

Tabelul 5 **Raportul volumelor gazelor reactante**

Raportul numărului de volume a reactanţilor	Raportul volumelor de gaze reactanţiler	Reacţia chimică	Raportul volumelor reactanţilor şi produşilor.	Contracţia de volum
egal	1:1	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	1:1	0
negal	2:1	$2H_2 + O_2 = 2\ H_2O$	3:2	1:3
	3:1	$3H_2 + N_2 = 2\ NH_3$	4:2	1:2
	4:1	$4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$	5:3	5:2

Legea este valabilă pentru gaze în stare idială, adică la o presiune joasă şi la o temeperatură superioară temperaturii de lichefiere. Indiferent de natura gazului, în starea ideală şi în condiţii identice de presiune şi temperatură, pe baza legii volumelor constante, volume egale de gaze trebuie să conţină acelaşi număr de particule (N). Dacă particulele ar fi atomi, atunci s-ar constata un dezacord cu experienţa, după cum reese din exemplele de mai jos:

Conform teoriei atomice:

Cl + H = HCl
1vol.1vol.1vol

N + 3H = NH_3
1vol.3vol.1vol.

Conform datelor experimentale:

$Cl_2 + H_2 = 2\ HCl$
1vol.1vol. 2vol.

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
1vol.3vol.2vol.

Acordul dintre teoria atomică a lui Dalton şi experienţă a fost realizat de către teoria lui Avogadro, prin ipoteza că toate moleculele elementelor gazoase sînt biatomice.

Exemple:

1. Intr-o butelie de oţel se găsesc 20 litri amestec de H_2 şi O_2. După aprindere, rămîn 5 litri O_2. Se cere compoziţia amestecului înainte de ardere.

H_2 - 5 litri O_2 va reprezenta excesul, atunci

20 - 5 = 15 litri amestec de gaze care reacţionează conform reacţiei:

$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ (H:O=2:1)

de aici rezultă că din 15 litri de amestec 2/3 revine H_2 şi 1/3 oxigenului, deci compoziţia va fi:

10 litri H_2 şi 5 litri O_2 reacţionat + 5 litri O_2 nereacţionat, respectiv 50% H_2 şi 50% O_2

2. Să se stabilească formula unui compus care prin reacție cu 3/2 volume oxigen, rezultă un volum SO_2 și un volum H_2O

R. $A + 3/2\ O_2 = SO_2 + H_2O$

Gazul A este alcătuit din hidrogen și sulf și conține doi atomi de hidrogen și un atom de sulf, deci va fi H_2S.

3.2.3.2. Legea lui Avogadro-Ampère a fost enunțată în anul 1814 de Avogadro (Amedeo). Unele aspecte ale legii au fost descoperite încă din anul 1811 de André Marie Ampère. Ea a fost constatată și de Berzelius, dar s-a impus pentru todeauna datorită lui Cannizzaro (1860).

> 13°Volume egale de gaze, luate în aceleași condiții de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule.

Această lege este una din cele mai importante legi ale fizicii și chimiei și care stă la baza teoriei atomo-moleculare, a densităților absolute și relative și explică legea volumelor constante.

Legea Avogadro-Ampère are numeroase consecințe:

- biatomicitatea moleculelor unor gaze (se exclud gazele rare);
- monoatomicitatea moleculelor de gaze rare și a metalelor (și diamantul);
- legea se aplică deopotrivă și gazelor și vaporilor;
- în condiții normale volumul ocupat de un mol din orice gaz are valoarea medie:

$$V_m = 22{,}41 \text{ litri};$$

- numărul de molecule sau de atomi cuprins într-un volum molar de gaz biatomic, respectiv monoatomic în condiții normale de presiune și temeperatură este:

$$N = 6{,}0225 \times 10^{23}.$$

Exemple:

1. Cît cîntăresc 50 litri de oxigen în condiții normale?

R. Molecula oxigenului este biatomică, cu masa 32 g. Cunoscînd că un mol de O_2 ocupă un volum de 22,4 l, rezultă:

32 g ..... 22,4 litri
x g ..... 10 litri

x = 320/22,4 = 14,2857 g

2. Ce volum ocupă, în condiţii normale, 17 g fluor?

R. Msa molară a fluorului este 38 g şi ocupă 22,4 litri, deci,

38 g ..... 22,4 litri
17 g x

x = (22,4x17)/38 = 10 litri.

3.2.4. Legile gazelor ideale

In rezolvarea problemelor referitoare la reacţii în fază gazoasă (inclusiv în stare de vapori) se utilizează în mod curent legile gazelor ideale, erorile determinate de abaterea gazelor reale de la starea ideală fiind neglijabile în calcule tehnologice.

In continuare vom trece în revistă, în mod suscint legile gazelor ideale şi relaţiile care le caracterizează, în forma în care acestea sînt utilizate practic în calculele chimice.

3.2.4.1. Densitatea absolută în condiţii normale şi masa moleculară (a unei singure molecule) a unui gaz se poate determina din legea lui Avogadro, cu ajutorul relaţiilor:

$$\rho_o = M/V_m \quad [g/l] \qquad (3.64)$$

şi

$$\mathcal{M} = M/N \quad [g] \qquad (3.65)$$

unde: M - masa molară, V- volumul molar, N-numărul lui Avogadro.

3.2.4.2. Legea lui Gay Lussac se exprimă prin relaţia:

$$V = V_o(1 + (1/273)t) \qquad (3.66)$$

de unde:

$$V/T = \text{constant (condiţii izobare).} \qquad (3.67)$$

3.2.4.3. Legea lui Charles (condiţii izocore) se exprimă prin relaţia:

$$P = P_o(1 + (1/273)t), \qquad (3.68)$$

de unde pentru o anumită cantitate de gaz:

$$P/T = \text{constant.} \qquad (3.69)$$

3.2.4.4. Ecuaţia de stare a gazelor ideale. Ecuaţia Mendeleev-

Clapeyron, este generalizarea matematică a legilor Boyl-Mariotte, Gay-Lussac şi Charles şi se scrie sub forma:

$$PV/T = \text{constant.} \qquad (3.70)$$

Pentru un gaz ideal luat în condiţii normale, constanta este tocmai R - constanta universală a gazelor, a cărei valoare este:

$$R = 0{,}082 \ /l \cdot atm \cdot {}^{o}K^{-1} \cdot mol^{-1}/ \qquad (3.71)$$

Din ecuaţia (3.70) se deduce ecuaţia Mendeleev-Chapeyron:

$$PV = nRT \qquad (3.72)$$

unde n este numărul de molecule (moli) de gaz:

$$n = m/M \qquad (3.73)$$

Ecuaţia serveşte la determinarea masei molare M a unui gaz ideal:

$$M = (RT_o)/P \qquad (3.74)$$

şi a densităţii absolute, în condiţii normale:

$$o_o = M/22{,}4 \qquad (3{,}75)$$

sau a densităţii unui gaz ideal la o anumită temepratură:

$$o = PM/RT \qquad (3.76)$$

3.2.4.5. Legea lui Dalton sau a amestecurilor de gaze în condiţii izocore:

$$p = \sum_{i}^{n} p_i \qquad (3.77)$$

unde

$$P_i = P \cdot x_i \qquad (3.78)$$

cu x_i fracţia molară a componentei i din amestec.

Exemple:

1. Un volum de 500 ml gaz la presiunea de 3 atm. se destinde cu 50 %. Care este presiunea gazului după destindere dacă temperatura este constantă?. Dar dacă teperatura scade la 0°C de la 25°C? Care este numărul de moli de gaz care ar trebui să fie scoşi din cilindru pentru a păstra volumul constant la presiunea din cazul al II-lea?

R. $P_1V_1 = P_2V_2$, $3 \times 500 = P_2(500+250) = P_2 \times 750$, $P_2 = 2$ atm.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad (3 \times 500)/298 = (P_2 \times 500)/273, \ P_2 = 2{,}75 \text{ atm.}$$

$P_1V_1 = P_2V_2$, $3 \times 500 = 2{,}75 \times V_2$, $V_2 = 545{,}5$ ml

$545{,}5 - 500 = 45{,}5$ ml gaz ce trebuie scos din butelie

dar pentru un mol de gaz îi corespunde $22,4 \times 10^3$ ml, atunci 45,5 ml va conține $45,5/22,4 = 2,03$ moli.

2. Să se exprime compoziția în procente de masă a amestecului gazos cu următoarea compoziție procentuală volumetrică:

$$70\ \%\ CO_2,\ 20\ \%\ CO \text{ și } 10\ \%\ CH_4$$

R.

$$m_{CO_2} = 70 \times 44 = 3080\ g,\ m_{CO} = 20 \times 28 = 560\ g,\ m_{CH_4} = 10 \times 16 = 160$$

$$m_{total} = 3800\ g$$

$$\%\ CO_2 = (3080 \times 100)/3800,\ \%\ CO = (560 \times 100)/3800,\ \%CH_4 = 4,21$$

$$\%\ CO_2 = 81,\ \%\ CO = 14,79,\ \%\ CH_4 = 4,21$$

3.2.4.6. Calcularea masei molare medii a unui amestec gazos se face pe baza compoziției sale procentuale volumetrice. Deci, cunoscînd fracțiile de volum care sînt egale cu fracțiile molare se poate determine masa molară medie a amestecului gazos:

$$M = \sum_{i}^{n} M_i X_i, \qquad (3.79)$$

la fel se poate determina densitatea amestecurilor de gaze, căldura specifică molară etc:

$$K = \sum_{i}^{n} K_i X_i, \qquad (3.80)$$

unde K este constanta fizică de calculat, K_i constantele parțiale ale componentelor, iar X_i-fracțiile molare.

Exemplu:

1. Fie 100 ml V_m aer, care conține 20 ml V_m oxigen și 80 ml V_m azot. Să se calculeze masa molară medie a amestecului (aerul).

R.

$$M_{aer} = (X_1 M_{O_2})/100 + (X_2 M_{N_2})/100 = 28,9$$

$$M_{aer} = 29\ g.$$

3.3. LUCRARI DE LABORATOR PRIVIND LEGILE CHIMIEI SI MARIMILE FUNDAMENTALE INTRODUSE DE ACESTEA

3.3.1. Lucrarea Nr. 9

Determinarea masei molare la gaze

a) Partea teoretică. Metoda foloseşte definiţia densităţii relative a unui gaz în raport cu altul căruia îi cunoaştem masa sa molară:

$$M_x = M_c \cdot d_r$$

De obicei, în determinarea experimentală a masei molare a unui gaz se fac raportări la aer sau la hidrogen, ale căror mase molare şi densităţi se cunosc:

$M_{aer} = 28,9$ g, $\rho_{aer} = 1,293$ g/l, $M_{H_2} = 2$ g, $\rho_{H_2} = 0,07$ g/l

Deci,

$M_x = 28,9 x d_{aer}$ sau $M_x = 2 x d_{H_2}$, unde $d_{aer} = \rho_x / \rho_{aer}$, iar

$d_{H_2} = \rho_x / \rho_{H_2}$.

b) Tema: Determinarea masei molare la CO_2

c) Materiale şi aparate, un aparat Kipp pentru CO_2, două vase de spălare, unul cu soluţie de dicarbonat de sodiu şi celălalt cu soluţie de acid sulfuric; 2 cilindri gradaţi, unul de 25 şi celălalt de 500 ml, termometru de laborator, balon uscat cu fund rotund sau plat de 250 ml cu dop şi inel de cauciuc, barometru, apă distilată, balanţă tehnică, greutăţi.

d) Descrierea instalaţiei. Instalaţia pentru determinarea masei molare a CO_2 (fig. 58) constă dintr-un aparat Kipp prevăzut cu rezervorul de acid (1), rezervorul de gaz (2) şi rezervorul pentru acidul epuizat (3). Din rezervorul de gaz porneşte un tub de sticlă cu robinet(6) printr-un dop (4)şi care conduce în vasul de spălare (9) cu soluţie de dicarbonat de sodiu. Vasul tampon (3) prezintă un dop pentru eliminarea acidului epuizat (5). Din vasul de spălare (9) gazul obţinut în aparatul Kipp trece şi prin vasul de spălare cu soluţie de acid sulfuric (10) şi de aici în balonul (11). In sfera mijlo-

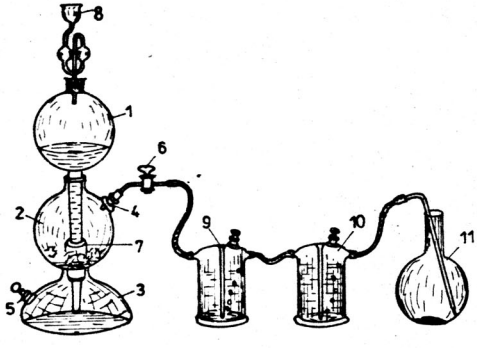


Fig.81. Instalaţia pentru determinarea masei molare la dioxidul de carbon.Aparatul Kipp şi vasele de spălare (9şi10). 1-pîlnia de turnare sau sfera pentru acid, 2-sfera sau camera de gaze, 3-sfera inferioară sau vasul tampon pentru acid şi soluţii reziduale, 5-dop de evacuare soluţii epuizate

cie sau rezervorul de gaz se pun bucăţi de marmoră sau de calcar, iar în sfera superioară sau rezervorul de acid (1) se toarnă acid clorhidric, care prin deschiderea robinetului de gaz (6) permite evacuarea gazelor din rezervorul (2) şi urcarea acidului prin orificiile (7) peste marmoră. Cînd se închide aparatul gazul degajat împinge acidul în vasul (1) şi reacţia încetează.

c) Procedeu experimental După montarea instalaţiei conform fig. 56, se cîntăreşte la balanţa tehnică un balon uscat prevăzut cu un dop (g_1). Dopul se introduce în balon pînă la semn (inelul de cauciuc). Apoi se introduce gaz în balon cu ajutorul tubului de gaz de la aparatul Kipp, timp de 7 - 8 min. Balonul se astupă cu dopul său şi se cîntăreşte (g_2). Se trece din nou CO_2 prin balon, apoi se cîntăreşte din nou. Se repetă umplerea cu gaz pînă cînd masa balonului cu gaz rămîne constantă (g_2); să nu difere mai mult cu 0,01 g. Pentru determinarea volumului balonului, acesta se umple cu apă pînă la semn, apoi se măsoară volumul de apă cu un cilindru gradat (datele se scriu în caiet).

Folosind ecuaţia de stare a gazelor se aduce volumul de gaz din balon în condiţii normale:

$$V_o = \frac{P \cdot T_o}{T \cdot P_o} V.$$

Stiind că în condiţii normale 1 litru de aer cîntăreşte 1,239 g se va determina greutatea aerului din balon:

1 l.....1,239 g

V_o l..... x g

$$x = 1,239 \cdot V_o \ (g_4)$$

Din diferenţa $g_1 - g_4$ se obţine greutatea balonului inclusiv dopul (g_3).

Din diferenţa $g_2 - g_3$ se determină greutatea CO_2 (g_5). Raportul g_5/g_4 este tocmai densitatea relativă a CO_2 în raport cu aerul, care se înlocuieşte în prima relaţie şi se determină masa molară a CO_2 cu o precizie de 0,01 g.

f) Rezultate şi discuţii Se vor nota în caiet toate datele determinărilor şi calculele, temperatura şi presiunea din laborator, ecuaţia de preparare a CO_2, se va evalua mărimea masei molare prin însumarea maselor atomice şi se va calcula eruarea absolută şi relativă a experinţei. Apoi se va răspunde la întrebările:

1. De ce CO_2 se spală mai întîi cu sodă şi apoi cu acid?
2. De ce prima spălare se efectuează cu dicarbonat de sodiu şi nu cu carbonat?
3. Ce înseamnă "aducere la greutate constantă"?
4. Ce date experimentale sînt necesare pentru determinarea greutăţii molare a unui gaz?

g) Concluzii şi rezumatul lucrării.

3.3.2. Lucrarea Nr. 10

Determinarea echivalentului chimic prin metode volumetrice

a) Partea teoretică. Experimental, metoda constă în măsurarea volumului unui gaz (cunoscut) care se degajă dintr-o reacţie în care unul dintre reactanţi sau un alt produs reprezintă substanţa de analizat. Metoda are la bază legea echivalentilor chimici. Se poate aplica cu rezultate bune la determinarea echivalentului unui metal (situat în seria tensiunilor înaintea hidrogenului) în reacţia sa cu un acid, cînd se degajă hidrogenul. Deci, se va măsura volumul hidrogenului rezultat din reacţie, care se aduce apoi

în condiţii normale (V_o):

$$V_o = \frac{p \cdot T_o}{T \cdot P_o} V,$$

unde $T_o = 273^oK$, $T = 273 + t^oC$, $P_o = 1$ atm = 760 mm Hg, V-volumul măsurat în condiţii de laborator, p = P - h (P-presiunea atmosferică din laborator, iar h presiunea vaporilor de apă la temperatura T).

Se calculează masa hidrogenului degajat, ştiind că un mol de hidrogen (2,016 g), ocupă în condiţii normale 22,4 l:

$$m_{H_2} = \frac{2,016 \times V_o}{22,4} \text{ (g)}$$

Din legea echivalenţilor, se scoate echivalentul metalului:

$$E_M = \frac{m_M}{m_{H_2}} \cdot E_{H_2},$$

în care: m_M -masa metalului luat în determinare (g), $E_{H_2} = 1$,

deci,

$$E_M = (11,2 \times m_M) / (1,008 \times V_o)$$

Eroarea de detrminare este:

$$e \% = /(E_t - E_{exp.})/E_t/ \cdot 100$$

unde E_t - echivalentul teoretic, $E_{exp.}$-echivalentul experimental.

b) Tema: Determinarea echivalentului chimic al magneziului

c) Materiale şi aparate, aparatul pentru determinarea experimentală a echivalentului chimic pentru magenziu sau alte metale, magneziu metalic sub formă de bandă, soluţie de H_2SO_4 20 %, pipetă termometru, barometru.

d) Descrierea aparatului pentru determinarea echivalentului chimic al magneziului. Aparatul constă dintr-o biuretă Humphell, montată invers pe tubul de măsurare volume (1), iar celălalt tub (2) deschis în amosferă. De tubul (1) se recordează printr-un tub o eprubetă simplă (prevăzută cu un dop prin care pătrunde tubul de cauciuc). În eprubetă se găseşte o cantitate (exces) de

acid sulfuric diluat (cca.10%). Inainte de introducerea acidului în eprubetă se vaa avea grijă ca prin urcarea sau coborîrea tubului de nivel (2) să stabilim nivelul lichidului din biureta (1) la diviziunea zero şi să verificăm etanşietatea instalaţiei. La introducerea acidului se va avea grijă să nu umezim pereţii eprubetei cu acid. Aceasta se realizează prin introducerea pipetei cît mai spre fundul eprubetei. Verificarea etanşietăţii se face prin scoaterea pîlniei (3) din inelul suport şi o coborîm pînă la baza aparatului, dacă nivelul lichidului din cele două tuburi (1) şi (2) coboară continuu - atunci aparatul nu este etanş. In ac est caz se va verifica toate îmbinările. Dacă aparatul este etanş, se începe determinarea.

Fig.82. Aparat pentru determinarea echilibrului chimic la Mg.

c) Procedeu experimental. După montarea instalaţiei conform figurei 59, se cîntăreşte la balanţa analitică o probă de 0,05 ÷ 0,10 g magneziu,utilizînd o bandă de magneziu care în prealabil a fost curăţată cu o hîrtie abrazivă. După verificarea etanşietăţii şi introducerea acidului în eprubetă (10 15 ml), se introduce proba de magneziu ţinînd eprubeta apleoa cată, avînd grijă ca proba să nu vină în contact cu acidul. Se închide etanş eprubeta cu dopul de cauciuc, se verifică etanşietatea instalaţiei şi se aduce lichidul din cele două tuburi la acelaşi nivel şi cît mai aproape de punctul de zero al biuretei Humphell, apoi se preia proba de magneziu cu acid. In urma reacţiei:

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2$$

nivelul lichidului din biuretă coboară (datorită degajării hidrogenului) pînă cînd se consumă întreaga probă de magneziu. După terminarea reacţiei se lasă în repaos aparatul 5 minute, apoi se egalează nivelul apei din cele două biurete şi se citeşte rezultatul (nivelul meniscului inferior al lichidului). De asemenea, se notează presiunea atmosferică şi temperatura came-

rei.

f). Rezultate si discutii Se vor nota în caiet toate datele determinărilor şi calculele, temperatura şi presiunea în laborator, sub forma unui tabel:

Proba de metal (g)	Condiţiile experienţei		Nivelul lichidului		Volumul de H_2 ml
	temperatura (°C)	presiunea mmHg	iniţial	final	

Din datele experimentale se calculează echivalentul. In calcul se va ţine seama de presiunea parţială a vaporilor de apă, deoarece gazul s-e cules deasupra apei.

g). Concluzii şi rezumatul lucrării.

3.3.3. Lucrarea Nr. 11

Determinarea echivalentului chimic prin metode gravimetrice

a). Partea teoretică. Metoda foloseşte legea echivalenţilor chimici, şi constă în determinarea masei unei substanţe utilizate într-o reacţie chimică în raport cu un reactant cunoscut (a cărui echivalent este cunoscut). Se poate aplica cu rezultate bune la determinarea echivalentului unui compus (carbonaţi, oxalaţi, oxizi, sulfuri etc.) sau a unui metal situat în seria tensiunilor înaintea hidrogenului.

Se va cîntări masa iniţială a probei, apoi după efectuarea unei reacţii cu un reactiv cunoscut de masă sau volum dat, se cîntăreşte din nou şi se determină masa de probă reacţionată.

Echivalentul chimic al substanţei se determină prin relaţia:

$$E_{subst.} = (E_{react.} \times m_{subst})/m_{react.}$$

Eroarea de determinare este:

$$e\ \% = \frac{E_{teor.} - E_{exp.}}{E_{teor.}} \times 100$$

b). Tema: Determinarea echivalentului chimic al carbonatului de calciu

c). Materiale şi reactivi, 2 pahare berzelius de 150 ml, pipetă

soluţie de acid sulfuric sau acid clorhidric 1N, bucăţi de marmoră, etuvă, apă distilată şi balanţă analitică.

d). Procedeu experimental. Se cîntăreşte la balanţa tehnică paharul gol (m_1) apoi cu o bucată de marmoră (m_2). Cu pipeta se adaugă 10 sau 15 ml soluţie de acid 1N (deci o cantitate bine determinată). In urma reacţiei:

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

o parte din proba de carbonat reacţionează, degajîndu-se CO_2. Cînd degajarea de CO_2 a încetinit, se încălzeşte paharul pe sita de azbest pînă la 60 - 70°C, pînă ce degajarea CO_2 încetează. Soluţia din pahar se scurge prin decantare. Marmora nereacţionată se spală de 2 - 3 ori cu apă distilată prin decantare, apoi se usucă proba la etuvă (110°C). După răcire se cîntăreşte împreună cu paharul (m_3).

e). Rezultate şi discuţii. Se determină masa de marmoră consumată:

$m_2 - m_3 = m_{marmoră\ consumată}$, apoi se evaluează masa de acid utilizat:

$$M_{acid} = (n.N.E)/1000,$$

unde: n - ml soluţie de acid folosit
N - normalitatea acidului
E - echivalentul chimic al acidului

$$E_{CaCO_3} = (m_{marmoră} \times E_{acid})/m_{acid}$$

Eroarea de determinare este:

$$e\ \% = \frac{(E_{toret} - E_{exp.})}{E_{teor.}} \times 100$$

Datele experimentale se trec într-un tabel:

Masa paharului			Masa probei		Cantitatea de marmoră reacţionată	Acidul	
gol	cu marmoră						
	iniţial	final	iniţial	final		Normalitatea	Volumul
m_1	m_2	m_3	m_2-m_1	m_3-m_1	m_2-m_3	N	ml

f). Concluzii şi rezumatul lucrării

3.4. Aplicații de calcul

3.4.1. Probleme și exerciții rezolvate

Exemplul nr.1

Să se demonstreze că pentru o substanță de tipul A_nB_n formată într-o reacție de forma $mA+nB \rightarrow A_mB_n$, echivalentul gram al produsului de reacție este

$$E_{A_mB_n} = E_A + E_B$$

Rezolvare:

Fie, $E_A = \frac{M_A}{x}$ și $E_B = \frac{M_B}{y}$

aplicînd legea echivalenților,

$$\frac{m\,M_A + n\,M_B}{n\,M_B} = \frac{E_{A_mB_n}}{E_A}$$

$$E_{A_mB_n} = \frac{m\,M_A + n\,M_B}{m.M_A} \cdot E_A = E_A\,1 + \frac{m\,E_B x}{n\,M_B y}$$

dar $mx = ny$ = nr. de echivalenți din fiecare partener implicat în reacție

$$E_{A_mB_n} = E_A + E_B$$

Aplicație:

$$E_{H_2O} = E_H + E_O = 1+8 = 9 \text{ g/val}$$

$$E_{Al_2(SO_4)_3^{-2}} = E_{Al^{+3}} + E_{SO_4^{2-}} = 9+48=57 \text{ g/val.}$$

$$E_{sare} = \frac{M}{x\,n} = \frac{342}{6} = 57 \text{ g/val}$$

Exemplul nr.2

Oxidul unui metal conține 30,1 g % oxigen, iar halogenura conține 34,4 % metal.

Care este halogenul ?

Rezolvare

Fie X = halogenul ; $A_X = E_X$

E_1 = este echivalentul gram al metalului în oxid

E_2 = echivalentul gram al metalului în halogenură

$$\frac{30,1}{69,9} = \frac{8}{E_1} \quad ; \quad E_1 = \frac{69,9 \cdot 8}{30,1} = 18,578$$

$$\frac{65,6}{34,4} = \frac{A_x}{E_2} \quad ; \quad E_2 = 0,524\ A_x \text{; Sistemul I este}$$

nedeterminat (două ecuații de gradul I cu 3 necunoscute). Presupunem că în cele două combinații, elementul are aceeași stare de oxidare

$$E_1 = E_2$$

$$18,578\ A_x ; \ A_x = 35,42 ; \ x = \text{clorul}$$

Exemplul nr.3

Prin calcinarea a 9,09 g azotat alcalin se obține 7,65 reziduu solid. Să se identifice metalul.

Rezolvare

$$MNO_3 \rightleftharpoons MNO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

$$E_{MNO_3} = A + 62$$

$$E_{MNO_2} = A + 46$$

$$\frac{m\ MNO_3}{n\ MNO_2} = \frac{E_{MNO_3}}{E_{MNO_2}} \quad ; \quad \frac{9,09}{7,65} = \frac{A + 62}{A + 46} \quad ; \quad A = 39 \text{; metalul = K}$$

Exemplul nr.4

Un oxid al unui metal conține 20,11 % oxigen, iar iodura stabilă conține 66,63 % iod. Să se determine metalul.

Rezolvare:

Fie: $E_1 = \frac{A}{X} = E_M$ în oxid

$E_2 = \frac{A}{Y} = E_M$ în iodură

$$\frac{O\ \%}{100-O\ \%} = \frac{E_O}{E_1}$$

$$\frac{J\ \%}{100-J\ \%} = \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{E_1}{E_2} = \frac{Y}{X} \quad ; \quad 1 \times 8$$

$$E_1 = \frac{100 - O\ \%}{O\ \%} \cdot E_O = \frac{100 - 20,11}{20,11} \cdot 8 = 31,77$$

$$E_2 = \frac{100 - J\,\%}{J\,\%} \cdot E_J = \frac{100 - 66,63}{66,63} \cdot 126,9o = 63,54$$

$$\frac{31,77}{63,54} = \frac{1-x}{2-y} \; ; \quad Y = 2\%$$

Cel mai mic set de valori care satisface ecuaţia, este:

$$x = 1 \; ; \quad A_n = 63,54$$

$$y = 2 \; ; \quad M = cupru$$

Soluţia propusă este reală, deoarece:

$$Cu^{+2} + 2J^- \longrightarrow Cu\,J_2 \longrightarrow Cu\,J + 1/2\,J_2$$

Exemplul nr.5

S-au tratat 13 g dintr-un metal necunoscut cu exces de acid azotic diluat. La soluţia obţinută s-a adăugat un exces dintr-o soluţie de hidroxid alcalin, ceea ce a condus la degajarea a 1,12 l gaz (C.n).

1. Să se scrie ecuaţiile reacţiunilor care au loc.
2. Să se determine metalul dizolvat în acid azotic.

Rezolvare :

Metoda I:

$$1o \Big/ M \rightleftharpoons M^{+Z} + Ze^-$$

$$Z \Big/ NO_3^- + 8\,e^- + 10\,H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + 3\,H_2O$$

$$1o\,M + Z\,NO_3^- + 1o\,ZH^+ = 1o\,M^{+Z} + Z\,NH_4^+ + 3\,Z\,H_2O$$

conform stoechiometriei reacţiei:

$$22,441\ NH_3 \ldots\ldots 8\,A_M$$

$$1,12 \ldots\ldots 13$$

$$A = 32,5\,Z$$

Ecuaţia are soluţie reală pentru Z = 2;

A = 65; Metalul = Zn.

Metoda II Nr. de val: E = nr. val NH_3

$$\frac{13}{E_M} = \frac{1,12}{\frac{22,4}{8}} \; ; \quad E_M = 32,5 \; ; \quad \text{Metalul} = Zn.$$

Exemplul nr.6

Un aliaj echimolecular format dintr-un metal bivalent şi altul trivalent, conţine 7o % în greutate metal trivalent. 0,16 g din aliaj se oxidează total cu 56 $cm^3 O_2$. Aceiaşi cantitate de aliaj tratată cu acid sulfuric concentrat degajă 44,8 cm^3 H_2.

Să se determine metalele ce intră în compoziţia aliajului şi masa probei supusă analizei chimice.

Rezolvare

In reacţia de oxidare oxigenul trece:

$$O_2 + 4\,e^- \longrightarrow 2O^{-2}$$

deci echivalentul chimic va fi:

$$E_{V_{o_{O_2}}} = \frac{V_{M_o}}{4} = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ l}$$

$$\text{nr. vali } O_2 = \frac{V_{O_2}}{E_{V_o}} = \frac{56 \cdot 1o^{-3}}{5,6} = 1o^{-2} \text{ vali}$$

In reacţia cu metalele ionii de hidroniu se reduc:

$$2\,H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2\,H_2O$$

$$E_{V_{o_{H_2}}} = \frac{V_{M_o}}{2} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ l}$$

$$\text{nr. vali } H_2 = \frac{V_{H_2}}{E_{V_{o_{H_2}}}} = \frac{44,8 \cdot 1o^{-3}}{11,2} = 4 \cdot 1o^{-3} \text{ vali}$$

Deci faţă de acidul sulfuric unul din metale prezintă pasivitate:

$$\text{nr vali } O_2 = \text{nr. vali metal I} + \text{nr. vali metal II}$$

$$\text{nr. vali } H_2 = \text{nr. vali metal I}$$

$$n_{p_1} = 4 \cdot 10^{-3} \; ; \quad 3\,p_1 = 2\,p_2$$

$$n_{p_2} = 6 \cdot 1o^{-3} \; ; \quad p_1 = 2 \text{ (metal bivalent)}$$

$$p_2 = 3 \text{ (metal trivalent)}$$

Dar metalul trivalent este pasiv faţă de acid sulfuric.

$$n_{M^{+3}} = \frac{7g}{100} \cdot 0,16 = \frac{A_2 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{3} \qquad A_2 = 56$$

Metalul = fierul

$$n_{M^{+2}} = \frac{3g}{100} \cdot 0,16 = \frac{A_1 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{2} \qquad A_1 = 24$$

Metalul = magneziu

Exemplul nr.7

21,75 g MnO_2 reacţionează cu acid clorhidric concentrat, iar clorul rezultat reacţionează cu elementul A formînd 22,92 g clorură. Să se determine echivalentul chimic al elementului A şi formula chimică a clorurii formate.

Rezolvare:

$$\overset{+IV}{MnO_2} + 2\,e^- + 4\,H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6\,H_2O$$

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,e^-$$

$$\frac{m_{MnO_2}}{m_{clorură}} = \frac{E_{MnO_2}}{E_{clorură}}$$

$$E_{clorură} = E_A + E_{Cl}$$

$$E_{MnO_2} = \frac{M}{2} = 43,5$$

$$\frac{21,75}{22,92} = \frac{43,5}{E_A + 35,5} \quad ; \quad E_A = 10,33$$

Elementul = P

Clorură = PCl_3

Exemplul nr.8

Fosfatul unui metal echivalent greu 57 şi masa moleculară 342. Cîte soluţii admite problema ?

Metoda I

$$E_{sare} = \frac{M_{sare}}{p} = \frac{342}{57} = 6$$

$$E_{sare} = E_{A^-} + E_{C^+}$$

$$E_{sare} = \frac{M_{HPO_4^{2-}}}{2} + \frac{A_{M^{+3}}}{3} = 57; \quad A^{+2}_{M} = 50,66 \text{ (V)}$$

rezultă $A_{M^{+3}} = 27$ (Al)

$$E_{sare} = \frac{M_{PO_4^{3-}}}{3} + \frac{A_{M^{+2}}}{2} = 57$$

Problema admite două soluţii: $Al_2(HPO_4)_3$; $V_3(PO_4)_2$

Metoda II

Fie : A = masa atomică a metalului
x = valenţa metalului

Formula generală a sării este: $M_n^{+x}(H_{3-n}PO_4)_x$

$M = nA + (98 - n)x = 342$

$E = \frac{M}{ax}$; $nx = 6$

$An^2 - 348\,n + 588 = 0$; n_1 , $n_2 \in R$

$\Delta = 174^2 - 588\,A \geqslant 0$; $A \leqslant 51,33$

$n = 2$; $x = 3$; $M_2(HPO_4)_3$; $A = 27$; (M=Al)

$n = 3$; $x = 2$; $M_3(PO_4)_2$; $A = 50,66 \approx 51$; (M=V)

Exemplul nr.9

Care este formula structurală a acidului fosforic, ştiind că 1,64 g H_3PO_3 este neutralizat cu 25 cm^3 soluţie hidroxid de potasiu 8,36 % $\rho = 1,075$ g/cm^3.

Rezolvare:

$$\frac{m_{H_3PO_3}}{m_{KOH}} = \frac{E_{H_3PO_3}}{E_{KOH}}$$

$$m_{KOH} = \frac{8,36}{100} \cdot \rho v = \frac{8,36}{100} \cdot 1,075 \cdot 25 = 2,25 \text{ g}$$

$$\frac{1,64}{2,25} = \frac{E_{H_3PO_3}}{56} \quad ; \quad E = 41$$

$$E = \frac{M}{p} \; ; \quad p = 2$$

Rezultă că acidul fosforos are doi atomi de hidrogen ce pot ioniza, fiind deci un acid bibazic cu structura tetraedrică:

3.4.2. PROBLEME PROPUSE

1. Un compus binar format din elementele A şi B, aflate în aceeaşi perioadă conţin 74,45 % B în greutate. La hidroliza acestui compus se eliberează un gaz cu proprietăţi acide a cărui compoziţie procentuală este 2,74 % H şi 97,2 % B.

Să se precizeze formula moleculară a compusului: R: PCl_3

2. Două plăcuţe identice, cu aceeaşi masă şi din acelaşi metal, se introduc una într-o soluţie de $Cu(NO_3)_2$, iar cealaltă într-o soluţie de $AgNO_3$. După un timp masa plăcuţei introdusă în soluţia de $Cu(NO_3)_2$ a scăzut cu 1,37 %, iar cea a plăcuţei introdusă în soluţia de $AgNO_3$ a crescut cu 115,39 %. Considerînd egale vitezele de deplasare din cele două soluţii, să se determine echivalentul gram al metalului.

R: E = 32,65 ; (Zn)

3. 5,344 g din carbonatul unui metal s-au supus calcinării şi au rezultat 4,4638 g reziduu. Să se calculeze echivalentul gram al metalului şi să se identifice metalul.

R: E = 1o3,595 ; p = 2;
A_M = E.p = 2o7,19. (Pb)

4. Să se calculeze procentul de MnO_2 dintr-o piroluzită, dacă la tratarea cu o,3 g piroluzită cu acid clorhidric, clorul degajat a oxidat 5o ml soluţie o,1 m KJ.

R: 72,5 %

5. 2o l amestec gazos cu o,2 % volum SO_2 este trecut prin 4o ml soluţie o,1 n iod.

Care este conţinutul final al soluţiei de iod.

R: o,oo4 vali de iod

6. In 5o cm^3 soluţie o,o1 m de $AgNO_3$ se introduce o plăcuţă de fier cu masa 2g.

Să se calculeze masa plăcuţei după terminarea procesului

R: 2,4 g.

Capitolul IV

SISTEME DISPERSE

SOLUTIILE SI PROPRIETATILE LOR

Sisteme disperse moleculare. Clasificare: mecanice, coloidale şi moleculare; gazoase, lichide şi solide. Solubilizarea, dizolvarea, peptizarea şi emulsionarea. Dizolvantul sau solventul şi dizolvatul sau solutul. Solubilitatea şi clasificarea soluţiilor : nesaturate, saturate şi suprasaturate. Fenomene care au loc la dizolvare. Curbe de solubilitate.

4.1. SISTEME FIZICO-CHIMICE

Sisteme monofazice - omogene şi polifazice sau eterogene. Mediul de dispersie şi mediul dispers sau faza dispersă. Divizare - dispersare. Dizolvare fizică şi dizolvare chimică. Unităţi de concentraţie şi relaţiile dintre ele. Obţinerea soluţiilor şi modificarea concentraţiilor. Aplicaţii de calcul. Proprietăţile soluţiilor.

Prin sistem fizico-chimic se înţelege un domeniu limitat al lumii înconjurătoare căreia i se aplică legile fizicii şi chimiei. După cum se ştie, sistemul este constituit din componenţi chimici şi faze. In interiorul unei faze proprietăţile fizico-chimice sînt aceleaşi sau variază continuu de la un punct la altul. Sistemele constituite dintr-o singură fază se numesc omogene (monofazice). Sistemele ce conţin mai multe faze sînt eterogene (polifazice); aici, între fazele în contact există zone de discontinuitate, unde proprietăţile sistemului variază brusc, zona ce se concretizează prin suprafeţele de separaţie dintre faze - denumite şi suprafeţe de discontinuitate sau interfaze. In interiorul unei faze starea de agregare este aceeaşi; aceasta nu exclude posibilitatea existenţei sistemelor eterogene în care starea de agregare a diferitelor faze este identică, dacă între ele există suprafeţe de discontinuitate (de exemplu amestecul unor lichide nemiscibile sau mineralele).

Sistemele disperse sînt sisteme eterogene sau omogene. Acestea sînt alcătuite din două medii : un mediu dispers sau fază dispersă, ce se împrăştie în alt mediu numit mediu de dispersie, care predomină din punct de vedere cantitativ. In cazul sistemelor omogene (soluţiile), mediul de dispersie se numeşte dizolvant sau solvent, iar faza dispersă - dizolvant, solut sau substanţă activă.

Clasificarea sistemelor disperse se face după starea de agregare a celor două medii constituite şi după mărimea particulelor

fazei disperse, deoarece această mărime imprimă sistemului dispers anumite proprietăţi şi face ca un sistem dispers să difere de celălalt.

După mărimea particulelor fazei disperse există trei feluri de dispersii (sisteme disperse):

- dispersii mecanice (emulsii şi suspensii) în care particulele dispersate au mărimi mai mari de 100 mμ;
- dispersii coloidale, în care mărimea particulelor dispersate este cuprinsă între 1 şi 100 mμ; astfel de dispersii dau naştere soluţiilor coloidale;
- dispersii moleculare, în care mărimea particulelor dispersate este sub 1 mμ; acest fel de dispersii formează soluţiile moleculare, care poartă şi denumirea de soluţii adevărate sau simplu soluţii.

De mărimea acestor particule dispersate depind multe din proprietăţile sistemelor disperse şi, în special stabilitatea, care este cu atît mai mică cu cît particulele sînt mai mari.

După starea de agregare a mediului de dispersie şi a fazei disperse se deosebesc următoarele tipuri de soluţii:

- gazoase (amestec omogen de gaze la scară moleculară);
- lichide (sistem omogen lichid constituie dintr-un dizolvant aflat în stare lichidă şi un dizolvant care se poate găsi în stare gazoasă, lichidă sau solidă) şi
- solide (sistem omogen solid ce se formează numai din componenţi solizi sau cel puţin dizolvantul să fie solid.

Soluţiile gazoase cuprind toate amestecurile de gaze sau de substanţe în stare de vapori. In evaluarea caracteristicilor acestor soluţii se aplică legile gazelor.

Soluţiile lichide sînt soluţiile propriu-zise sau soluţiile simple. Ele sînt de trei feluri:

- soluţii de substanţe solide în lichide (ex. soluţiile de Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl etc., în apă sau soluţiile de naftalină în benzen, alcool etc.);
- soluţii de lichide în lichide ,(de exemplu: alcool în apă, alcool în benzen, benzen în toluen etc.);
- soluţii de gaze în lichide (ex. soluţii de HCl, H_2S, NH_3, CO_2 etc. în apă).

Soluţiile solide pot fi cristaline (de exemplu unele aliaje, cum ar fi oţelurile, bronzurile etc.) sau amorfe (de ex. sticla).

In general, un sistem dispers se obţine prin solubilizarea (dispersarea) substanţei active într-un mediu de dispersie. Cînd substanţa activă este insolubilă în mediu de dispersie, aceasta se aduce într-o stare în care e solubilă în mediul respectiv.

Solubilizarea poate fi efectuată, fie numai prin procese fizico-mecanice (încălzire, topire, măcinare etc.), fie, uneori, cu ajutorul unor reacţii chimice (de exemplu: halogenurile de Ag sînt solubilizate în sistem apos prin adăugarea de NH_3, cianuri sau tiosulfat etc.).

Unele soluţii solide se pot obţine şi prin răcirea soluţiilor lichide (de exemplu: amestecurile izomorfe).

Dizolvarea propriu-zisă este un caz particular de solubilizare în care mediul de dispersie este un solvent.

Cînd rezultatul procesului de solubilizare este o dispersie coloidală solubilizarea se numeşte peptizare, iar cînd este o emulsie - emulsionare.

4.2. SISTEME DISPERSE MOLECULARE. SOLUTII

In practica chimică, cele mai întîlnite sisteme disperse sînt sistemele dispersii moleculare (soluţiile), iar dintre acestea - soluţiile lichide. Acestea reprezintă lichide omogene care conţin doi sau mai mulţi componenţi. După numărul componenţilor soluţia poate fi binară, ternară etc.

Unul din componenţi - dizolvantul - predomină cantitativ faţă de celălalt component - substanţa dizolvată. Dacă, înainte de a fi alcătuit soluţia, unul din componenţi se găseşte în stare lichidă, atunci acesta se consideră solvent, indiferent de proporţie. Componenţii unei soluţii pot fi solubili între ei, în orice proporţie sau numai în proporţii limitate. In cazul solubilităţii limitate faţă de unul dintre componenţii săi o soluţie poate fi:

- saturată, dacă este în echilibru cu faza nedizolvată a componentului respectiv; concentraţia acestui component, corespunzătoare saturării, se numeşte solubilitate. Această stare se raportează la o anumită temperatură şi presiune;

- nesaturată, dacă conţine o cantitate de component inferioară celei necesare saturării;

- suprasaturată, dacă conţine o cantitate mai mare decît cea necesară saturării.

4.2.1. Fenomene care au loc la dizolvare

Capacitatea de dizolvare a diferiţilor solvenţi pentru diferite substanţe nu este aceeaşi. Aceasta deoarece, dizolvarea nu constă numai dintr-o simplă divizare-dispersare foarte înaintată, pînă la nivelul molecular, ci au loc anumite procese fizico-chimice între componenţi (asocieri, disocieri, forţe intermoleculare etc.).

De cele mai multe ori, legăturile care se stabilesc între moleculele solventului şi moleculele, ionii sau microcristalitele (agregate moleculare) solutului sînt foarte slabe. Cînd din soluţie se poate separa substanţa dizolvată, prin procedee fizice, se spune că soluţia s-a obţinut printr-o dizolvare fizică, iar în cazul cînd nu se poate separa, se spune că a avut loc o dizolvare chimică. Este cazul interacţiilor chimice care au loc în soluţie, respectiv reacţiile dintre substanţa activă şi solvent, dintre diferite substanţe dizolvate sau dintre solvenţi.

4.2.1.1. Solubilitatea substanţelor

Viteza şi mecanismul procesului de dizolvare depinde în primul rînd de natura solventului şi a solutului, dar şi de a serie de factori, cum ar fi: temperatura, presiunea, suprafaţa de contact, viteza şi modul de agitare etc.

Astfel, difuziunea sau amestecarea spontană a componenţilor soluţiei, care conduce la uniformizarea concentraţiei în toată faza de volum a soluţiei, este influenţată de: natura solventului, natura şi masa molară a solutului, concentraţia soluţiei, temperatură şi, în cazul substanţelor active gazoase, presiunea. Viteza de difuziune creşte cu creşterea temperaturii, presiunii (în cazul gazelor) sau a concentraţiei şi este invers proporţională cu masa molară a solutului.

Prin punerea în contact a componenţilor unei soluţii se produce în mod spontan - difuziunea particulelor de solut în solvent.

In cazul substanţelor solide care se dizolvă în solvenţi lichizi, desprinderea moleculelor sau ionilor de pe suprafaţa solidului se datoreşte atît mişcării lor de oscilaţie, cît şi interacţiei cu moleculele solventului.

Dar, procesul de dizolvare a unei substanţe active într-un solvent lichid nu continuă la nesfîrşit, ci intervine la un moment dat procesul invers - cristalizarea. Cu cît concentraţia este mai mare, cu atît procesul de cristalizare are loc cu viteză mai mare.

Deci, la un moment dat între substanţa solidă, nedizolvată, şi cea dizolvată se atinge un echilibru dinamic; viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare. Spunem că soluţia este saturată. Din acest moment, orice adaos de substanţă activă nu va modifica concentraţia soluţiei, aceasta rămîne, practic, constantă un timp nelimitat.

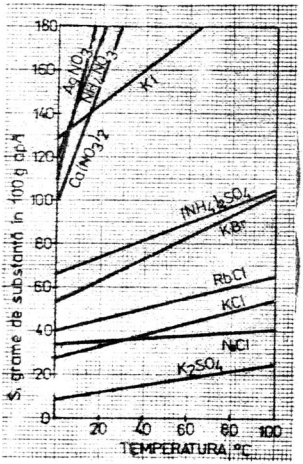
După cum se ştie, concentraţia unei soluţii saturate se numeşte solubilitate şi este o caracteristică a fiecărei substanţe în anumite condiţii de temperatură, presiune şi concentraţie iniţială în altă substanţă activă sau a unei impurităţi existente în soluţie.

Unitatea pentru solubilitate este coeficientul de solubilitate, S, care reprezintă cantitatea în grame de substanţă activă sau, în cazul cînd substanţa activă este în stare gazoasă, volumul în cm^3 de gaz (sau vapori), care saturează 100 g solvent la o anumită temperatură şi presiune. Solubilitatea poate fi exprimată numeric prin aceleaşi mpduri (unităţi) ca şi concentraţia (vezi 3.2.2).

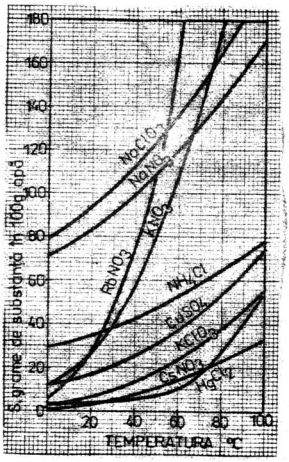
Practic, solubilitatea substanţelor solide, şi lichide este influenţată numai de temperatură; în majoritatea cazurilor solubilitatea solidelor şi lichidelor creşte cu temperatura.

Relaţia dintre solubilitate şi temperatură se prezintă de obicei printr-o curbă (figura), de tipul $S = f(T^{o}C)$ constituită prin înscrierea pe axa absciselor a temperaturii, iar pe axa ordonatelor - solubilitatea corespunzătoare determinată experimental.

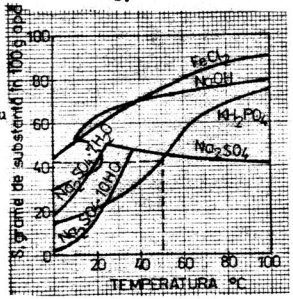
După cum se poate observa din fig. 83 , variaţia solubilităţii în apă cu temperatura este de obicei neuniformă şi diferă de la substanţă la substanţă. Cele mai mult au o variaţie liniară (fig.83.a; halogenurle şi sulfaţii metalelor alcaline), unele prezintă o variaţie exponenţială (fig. 83.b; unii azotaţi şi cloraţi), iar cristalohidraţii prezintă un maxim (punctul de topire congruent - sare anhidră (fig.83.c).



a.



b.



c.

Fig. 83. Curbe de solubilitate pentru diferite săruri:
a - curbe cu variație liniară (S=at+b);
b - curbe cu variație exponențială ($S = Be^{-A/t}$);
c - curbe caracteristice cristalohidraților.

Solubilitatea substanțelor gazoase în diverși solvenți lichizi este influențată atît de presiune, cît și de temperatură; volumul unui solut care se dizolvă într-un solvent lichid scade cu creșterea temperaturii și crește cu mărirea presiunii. Pentru gazele greu solubile, de exemplu: H_2, O_2, N_2, NO, CO, CH_4, C_2H_6 etc. este valabilă legea lui Henry*) conform căreia solubilitatea unui gaz într-un solvent lichid, la o anumită temperatură constantă, este direct proporțională cu presiunea acelui gaz aplicată asupra soluției sale. In cazul unui amestec de gaze, solubilitatea uneia dintre ele este direct proporțională cu presiunea

*) Legea lui Henry nu se aplică la presiuni prea mari și nici la gazele foarte solubile, care practic interacționează chimic cu solventul, cum este cazul: CO_2, SO_3, SO_2, NO_2, NH_3, HCl etc.

sa parţială deasupra soluţiei:

$$S_i = K_i P_i$$

unde: S_i - solubilitatea gazului i dintr-un amestec de gaze; P_i - presiunea parţială a gazului i, iar K_i - constanta lui Heary sau coeficientul de absorbţie pentru gazul i, caracteristică pentru fiecare gaz în parte.

In toate cazurile, procesul de dispensare-dizolvare se produce cu atît mai bine cu cît asemănarea chimică între solvent şi solut este mai mare.

4.2.1.2. Efecte ale interacţiunii solvent-solut

In general dizolvarea substanţelor în diverşi solvenţi este însoţită, de efecte termice şi de variaţii de volum.

Astfel, în unele cazuri, la dizolvare se remarcă o degajare de căldură şi o contracţie de volum, iar în alte cazuri, are loc fenomenul invers: absorbţie de căldură şi dilatare de volum.

In primul caz au loc interacţii chimice între solvent şi solut, dînd naştere la combinaţii de tip special, aşa-numiţii solvaţi; fenomenul respectiv poartă numele de solvatare.

Cînd solventul folosit este apa, combinaţiile rezultate se numesc hidraţi, iar procesul formării lor se numeşte hidratare.

Hidrataţii sînt combinaţii destul de nestabile; în multe cazuri se descompun chiar la evaporarea soluţiilor.

Uneori, însă, apa de hidratare este atît de strîns legată de moleculele sau ionii solutului, încît separarea acestora din soluţie se realizează sub formă de cristalohidraţi. Apa conţinută în ei se numeşte apă de cristalizare.

Căldura de dizolvare, de diluare şi de hidratare

Numai în cazul formării soluţiei ideale, nu se degajă şi nici nu se absoarbe căldură (căldura de dizolvare este 0); acelaşi lucru este valabil şi în cazul diluării soluţiilor ideale cu acelaşi solvent.

Dizolvarea unei substanţe într-un solvent este întotdeauna însoţită de un efect termic, înregistrîndu-se o degajare sau absorbţie de căldură. Acest efect termic, numit căldură de dizolvare (Q_s) reprezintă însumarea efectelor termice care însoţesc cele două procese distincte, care au loc la dizolvare:

1 - Desfacerea reţelei cristaline (ionice sau moleculare) a substanţei şi dispersarea uniformă a acestora în faza de volum a solventului; acest proces are loc cu consumare de căldură şi este întotdeauna endoterm ($Q' > 0$) şi

2 - Formarea de legături slabe între ionii sau moleculele solutului şi moleculele solventului (solvatare), care are loc cu degajare de căldură, fiind deci exoterm ($Q'' < 0$).

Efectul termic total este dat de suma efectelor termice a celor două procese distincte:

$$Q_s = Q' + Q''$$

Căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanţă într-o cantitate foarte mare de solvent se numeşte căldura molară de dizolvare sau entalpia de dizolvare (ΔH_d) :

$$\Delta H_d i = (Q_s i)/n_i$$

Entalpia de dizolvare variază cu natura solutului şi a solventului, cît şi cu raportul dintre aceştia şi cu temperatura la care are loc dizolvarea.

Căldura degajată la diluarea unei soluţii cu acelaşi solvent se numeşte căldură de diluare (Q_d). Valoarea căldurii de diluare depinde de concentraţia solutului în soluţie şi de cantitatea de solvent adăugată. Astfel, prin adăugarea succesivă de solvent la o anumită cantitate de solut sau la o soluţie de o anumită concentraţie, căldura degajată scade progresiv cu fiecare adaos, pînă cînd la o diluţie mare (peste 500 moli solvent pentru 1 mol substanţă) nu se mai percepe nici un efect caloric.

Căldura de diluare este egală cu diferenţa căldurilor de dizolvare a unei substanţe la concentraţiile respective:

$$Q_d = Q_s(1) - Q_s(2)$$

unde: $Q_s(1)$ este căldura de dizolvare la obţinerea soluţiei de concentraţie C_1 şi $Q_s(2)$ este căldura de dizolvare la obţinerea soluţiei de concentraţie C_2 ($C_1 > C_2$).

Prin căldura de hidratare (ΔH_h) se înţelege cantitatea de căldură exprimată în kcal, degajată la combinarea unui mol de substanţă anhidră cu un anumit număr de moli de apă lichidă, pentru a forma un cristalohidrat.

Căldurile de dizolvare, de diluare şi de hidratare sînt prezentate sub formă de tabele sau nomograme, la anumite temperaturi

4.2.1.3. Intrebări-test referitoare la solubilitatea substanţelor în solvenţi lichizi

1. Ce tip de legături se formează la dizolvarea alcoolului în apă? Dar a HF ? Dar a H_2, O_2 ?

2. In care solvenţi (polari sau nepolari) sînt solubile gazele rare ? Dar iodul ? De ce ?

3. Cum variază solubilitatea unui gaz într-un solvent cu creşterea temperaturii ? Daţi toate explicaţiile necesare.

4. Cum se pot îndepărta gazele absorbite dintr-o soluţie lichidă ? Explicaţi mecanismul fenomenelor respective.

5. Credeţi că solubilitatea oxigenului este mai mare în apă pură sau într-o soluţie de NaCl ? Dar comparativ cu o soluţie de alcool în apă ? Explicaţi cazurile.

6. Aşezaţi gazele următoare în ordinea crescîndă a solubilităţii lor în apă: CH_4, H_2, CO_2, N_2, NH_3, He, CO, HCl, O_2.

7. Cum variază solubilitatea în apă pentru gazele rare în funcţie de creşterea numărului atomic Z ?

8. Explicaţi de ce pentru $Ca(OH)_2$ şi $CaSO_4$ solubilitatea scade cu creşterea temperaturii ?

9. De ce nu este indicată dizolvarea SO_3 în apă ?

10. Cum variază căldura de diluare cu concentraţia soluţiei respective ?

11. Definiţi căldura molară de dizolvare. De ce efectele calorice la dizolvarea $MgSO_4$ şi $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în apă sînt diferite?

4.2.2. Unităţi de concentraţie utilizate curent în calculele chimice

Caracterizarea unui sistem dispers presupune cunoaşterea numărului şi cantităţii componenţilor din fiecare fază la presiunea şi temperatura dată. In cazul soluţiilor pentru ilustrarea raportului dintre dizolvat şi dizolvant se foloseşte noţiunea de concentraţie.

Concentraţia unei soluţii, cu privire la un anumit component, este o mărime definită prin cantitatea de component, conţinută într-o cantitate (masă sau volum) convenită de soluţie sau solvent. Exprimarea concentraţiei se face adecvat scopului

urmărit sau în funcţie de metoda de măsurare folosită.

4.2.2.1. Sisteme disperse cu mai mulţi componenţi activi

In practica industrială legată de sisteme disperse eterogene sau omogene sînt cunoscute mai multe moduri (unităţi) de exprimare a concentraţiei unuia dintre componenţi (principiul activ) dintre acestea cele mai utilizate sînt următoarele:

1) Concentraţia procentuală de masă (C$_i$%) sau procente masice (p_i^G): număr grame de component (solut sau dizolvat) la 100 g amestec sau sistem:

$$p_i^G = 100\, g_i / \Sigma g_i$$

2) Concentraţia procentuală volumetrică(v_i%) sau procente volumetrice (p_i^V): număr unităţi volum component la 100 unităţi de volum componenţi înainte de amestecare:

$$p_i^V = 100\, \frac{g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_i}$$

3) Concentraţia molară, molaritate (m_i): număr de moli de component la 1000 cm^3 amestec sau sistem:

$$m_i = \frac{1000\, g_i}{M_i \Sigma g_i/\rho_0}$$

4) Concentraţia normală, normalitatea (n_i): număr de echivalenţi-gram (vali) de component la 1000 cm^3 sistem:

$$n_i = \frac{1000\, g_i z_i}{M_i \Sigma g_i/\rho_0}$$

5) Titrul (T_i): numărul grame de component la un cm^3 de sistem:

$$T_i = g_i/(\Sigma g_i/\rho_0)$$

6) Fracţia molară (x_i): numărul de moli de component raportat la numărul de moli ai sistemului:

$$x_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_i/M_i}$$

7) Raport molar (X_i): număr de moli de component raportat la numărul de moli din ceilalţi componenţi ai sistemului:

$$X_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$$

8) Procente molare (p_i^M): număr de moli de component la o sută moli sistem:

$$p_i^M = 100\, \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_i/M_i}$$

9) **Concentrația molală sau molalitatea** (l): numărul de moli de component la 1000 g solvent:

$$l_i = 1000\, g_i / (M_i g_0)$$

10) **Raport gravimetric** (r_i^G): grame component la 100 g mediu de dispersie:

$$r_i^G = 100\, g_i / g_0$$

11) **Raport volumetric** (r_i^V): grame component la 1000 cm^3 amestec:

$$r_i^V = \frac{1000\, g_i}{\Sigma g_i / \rho_0}$$

12) **Fracția de masă** (f_i^G): număr de grame de component la un gram amestec:

$$f_i^G = g_i / \Sigma g_i$$

13. **Fracția volumetrică** (f_i^V): număr unități volum de component la o unitate volum componenți înainte de amestecare:

$$f_i^V = \frac{g_i / \rho_i}{\Sigma g_i / \rho_i}$$

În relațiile de mai sus au fost folosite următoarele notații: g_i - greutatea componentului i; ρ_i - densitatea componentului i; ρ_0 - densitatea amestecului; M_i - masa molară a componentului i; z_i - sarcina ionului i și g_0 - masa mediului de dispersie.

4.2.2.2. Sisteme disperse moleculare cu un singur solut

Dintre toate sistemele disperse cunoscute, în practica de laborator, cel mai des întîlnite sînt soluțiile lichide dinare, formate din solvent și un singur solut. Masa soluției, m_S, este dată de suma celor doi componenți: m_d - masa solutului sau a substanței active dizolvate și m_s - masa solventului:

$$m_S = m_d + m_s \quad ,$$

iar volumul soluției, V_S, este raportul dintre masa soluției, m_S, și densitatea soluției ρ.

De obicei, în calculele chimice se operează cu un număr redus de unități de concentrație. Dintre acestea, în ordinea importanței, amintim:

1) Concentrația procentuală (procente de masă sau gravimetrice), C % - reprezintă cantitatea în grame de solut dizolvată

în 100 g soluţie:

$$C\ \% = 100\ m_d/m_S$$

2) Concentraţia molară, molaritate, m - reprezintă numărul de moli de solut dizolvaţi în 1000 cm^3 soluţie:

$$m = \frac{1000\ m_d}{M_d\ V_S} = \frac{1000\ m_d\ \rho}{M_d\ m_S}$$

3) Concentraţia normală, normalitatea, n - reprezintă numărul de echivalenţi gram (vali) dizolvaţi în 1000 cm^3 soluţie:

$$n = \frac{1000\ m_d}{E_d\ V_S} = \frac{1000\ m_d\ \rho}{E_d\ m_S}$$

4) Titrul, T - reprezintă cantitatea în grame de solut dizolvată într-un cm^3 soluţie:

$$T = \frac{m_d}{V_S} = \frac{m_d\ \rho}{m_S}$$

5) Concentraţia molală, molalitatea. ℓ - reprezintă numărul de moli de solut dizolvaţi în 1000 g solvent:

$$\ell = \frac{1000\ m_d}{M_d\ m_s}$$

6) Fracţia molară pentru solut X_d:- reprezintă numărul de moli de solut per numărul total de moli de soluţie:

$$X_d = \frac{m_d/M_d}{m_d/M_d + m_s/M_s},$$

iar pentru solvent - reprezintă numărul de moli de solvent raportat la numărul total de moli:

$$X_s = \frac{m_s/M_s}{m_d/M_d + m_s/M_s}$$

cu

$$X_d + X_s = 1$$

7) Procente molare, m % - reprezintă numărul de moli de solut sau solvent dizolvaţi în 100 moli soluţie:

$$m\ \% = \frac{100\ m_d/M_d}{m_d/M_d + m_s/M_s}$$

8) Concentraţia procentuală volumetrică (procente volumetrice sau de volum), v % - reprezintă volumul în cm^3 de solut

dizolvat în 100 cm^3 componenţi înainte de amestecare:

$$v\ \% = \frac{100\ v_d}{v_s}$$

Există şi alte moduri de exprimare a concentraţiilor soluţiilor. Acestea au la bază o proprietate fizică , care variază sensibil cu concentraţia şi care se determină uşor, repede şi cu mare precizie. Astfel de proprietăţi care variază cu concentraţia putem cita: densitatea, indicele de refracţie, conductibilitatea, absorbanţa etc.

In soluţie, cum este cazul electroliţilor tari, concentraţia analitică diferă de concentraţia „activă" manifestată în proprietăţile coligative (scăderea presiunii de vapori, a presiunii atmosferice, a punctului de topire, sau creşterea punctului de fierbere), cît şi în cele legate de transportul electricităţii prin electroliţi, a f.e.m. a sistemelor electrochimice etc.Pentru acestea s-a introdus noţiunea de activitate (a), care reprezintă fracţiunea, f (coeficientul de activitate), din unitatea de concentraţie care contribuie efectiv la fenomenele menţionate:

$$a_i = f_i \cdot c_i ,$$

unde: a_i- activitatea componentului i, f_i- coeficientul de activitate şi c_i- unitatea de concentraţie a componantului i.

Activitatea solutului se foloseşte în toate relaţiile care exprimă proprietăţile soluţiilor.

4.2.3. Transformări reciproce ale diverselor tipuri de concentraţii

Transformarea impusă de necesităţi practice a unei concentraţii în alte tipuri de concentraţii se face pe baza definiţiei acestora şi a densităţii soluţiei, atunci cînd se trece de la o unitate de concentraţie volumetrică la una gravimetrică sau invers.

Relaţiile de transformare între unităţile de exprimare a concentraţiilor pentru sistemele disperse cu mai mulţi componenţi sînt prezentate în tabelele 4,4'.

Dintre toate moaurile de exprimare a concentraţiilor soluţiilor dinare prezentate în § 3.2.2.2, cele mai frecvent utilizate în calculele chimice sînt: concentraţia procentuală (C %), molaritatea (m), normalitatea (n), titrul (T), fracţia molară(X)

Tabelul 6. Relaţii de transformare între unităţile de exprimare a concentraţiilor pentru sistemele disperse cu mai mulţi componenţi (partea a I-a)

Mărimea	Procente masice $p_i^G = \frac{100\,g_i}{\sum g_i}$	Raport gravimetric $r_i^G = \frac{100\,g_i}{g_0}$	Procente molare $p_i^M = \frac{100\,g_i/M_i}{\sum g_i/M_i}$	Molalitate $l_i = \frac{1000\,g_i}{M_i g_0}$	Molaritate $m_i = \frac{1000\,g_i}{M_i \sum g_i/\rho_0}$	Normalitate $n_i = \frac{1\,000\,g_i z_i}{M_i \sum g_i/\rho_0}$
$f_i^G = \frac{100\,g_i}{\sum g_i}$	f_i^G	$\frac{r_i^G g_0}{\sum g_i}$	$\frac{p_i^M M_i \sum g_i/M_i}{\sum g_i}$	$\frac{l_i M_i g_0}{10 \sum g_i}$	$\frac{m_i M_i}{10\,\rho_0}$	$\frac{n_i M_i}{10\,\rho_0 z_i}$
$r_i^G = \frac{100\,g_i}{g_0}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{g_0}$	r_i^G	$\frac{p_i^M M_i \sum g_i/M_i}{g_0}$	$\frac{l_i M_i}{10}$	$\frac{m_i M_i \sum g_i}{10\,\rho_0 g_0}$	$\frac{n_i M_i \sum g_i}{10\,z_i \rho_0 g_0}$
$p_i^M = \frac{100\,g_i/M_i}{\sum g_i/M_i}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{M_i \sum g_i/M_i}$	$\frac{r_i^G g_0}{M_i \sum g_i/M_i}$	p_i^M	$\frac{l_i g_0}{10 \sum g_i/M_i}$	$\frac{m_i \sum g_i}{10\,\rho_0 \sum g_i/M_i}$	$\frac{n_i \sum g_i}{10\,z_i \rho_0 \sum g_i/M_i}$
$l_i = \frac{1000\,g_i}{M_i g_0}$	$\frac{10\,p_i^G \sum g_i}{M_i g_0}$	$\frac{10\,r_i^G}{M_i}$	$\frac{10\,p_i^M \sum g_i/M_i}{g_0}$	l_i	$\frac{m_i \sum g_i}{\rho_0 g_0}$	$\frac{n_i \sum g_i}{z_i \rho_0 g_0}$
$m_i = \frac{1000\,g_i}{M_i \sum g_i/\rho_0}$	$\frac{10\,p_i^G \rho_0}{M_i}$	$\frac{10\,r_i^G \rho_0 g_0}{M_i \sum g_i}$	$\frac{10\,p_i^M \rho_0 \sum g_i/M_i}{\sum g_i}$	$\frac{l_i \rho_0 g_0}{\sum g_i}$	m_i	$\frac{n_i}{z_i}$
$n_i = \frac{1000\,g_i z_i}{M_i \sum g_i/\rho_0}$	$\frac{10\,p_i^G \rho_0 z_i}{M_i}$	$\frac{10\,r_i^G \rho_0 g_0 z_i}{M_i \sum_i g_i}$	$\frac{10\,p_i^M \rho_0 z_i \sum g_i/M_i}{\sum g_i}$	$\frac{l_i \rho_0 g_0 z_i}{\sum g_i}$	$m_i z_i$	n_i
$f_i^G = \frac{g_i}{\sum g_i}$	$\frac{p_i^G}{100}$	$\frac{r_i^G g_0}{100 \sum g_i}$	$\frac{p_i^M M_i \sum g_i/M_i}{100 \sum g_i}$	$\frac{l_i g_0 M_i}{1\,000 \sum g_i}$	$\frac{m_i M_i}{1\,000\,\rho_0}$	$\frac{n_i M_i}{1\,000\,\rho_0 z_i}$
$f_i^V = \frac{g_i/\rho_i}{\sum g_i/\rho_i}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{100\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{r_i^G g_0}{100\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{p_i^M M_i \sum g_i/M_i}{1000\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{l_i g_0 M_i}{1000\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{m_i M_i \sum_i g_i/\rho_0}{1\,000\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{n_i M_i \sum g_i/\rho_0}{1\,000\,\rho_i z_i \sum g_i/\rho_i}$
$x_i = \frac{g_i/M_i}{\sum g_i/M_i}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{100\,M_i \sum g_i/M_i}$	$\frac{r_i^G g_0}{100\,M_i \sum g_i/M_i}$	$\frac{p_i^M}{100}$	$\frac{l_i g_0}{1\,000 \sum g_i/M_i}$	$\frac{m_i \sum g_i}{1\,000\,\rho_0 \sum \rho_i/M_i}$	$\frac{n_i g_i}{1\,000\,\rho_0 z_i \sum g_i/M_i}$
$X_i = \frac{g_i/M_i}{\sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{100 M_i \sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{r_i^G g_0}{100\,M_i \sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{p_i^M \sum g_i/M_i}{100 \sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{l_i g_0}{1\,000 \sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{m_i \sum g_i}{1000\,\rho_0 \sum g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{n_i \sum g_i}{1\,000\,\rho_0 z_i \sum g_j/M_{j\neq i}}$
$r_i^V = \frac{1000\,g_i}{\sum g_i/\rho_0}$	$10\,p_i^G \rho_0$	$\frac{10\,r_i^G \rho_0 g_0}{\sum g_i}$	$\frac{10\,p_i^M \rho_0 M_i \sum g_i/M_i}{\sum g_i}$	$\frac{l_i \rho_0 g_0 M_i}{\sum g_i}$	$m_i M_i$	$\frac{n_i M_i}{z_i}$
$f_i^V = 100 \frac{g_i/\rho_i}{\sum g_i/\rho_i}$	$\frac{p_i^G \sum g_i}{\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{r_i^G g_0}{\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{p_i^M M_i \sum g_i/M_i}{\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{l_i g_0 M_i}{10\,\rho_i \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{m_i M_i \sum g_i/\rho_0}{10\,\rho_0 \sum g_i/\rho_i}$	$\frac{n_i M_i \sum g_i/\rho_0}{10\,\rho_i z_i \sum g_i/\rho_i}$

Tabelul 7. Relaţii de transformare între unităţile de exprimare a concentraţiilor pentru sistemele disperse cu mai mulţi componenţi (partea a II-a).

Mărimea	Fracţie de masă $f_i^G = \frac{g_i}{\Sigma g_i}$	Frecvenţa volumetrică $f_i^V = \frac{g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_i}$	Fracţie molară $x_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_i/M_i}$	Raport molar $X_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	Raportul volumetric $r_i^V = \frac{1\,000\,g_i}{\Sigma g_i/\rho_0}$	Procente volumetrice $p_i^V = 100\,\frac{g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_i}$
$p_i^G = \frac{100\,g_i}{\Sigma g_i}$	$100\,f_i^G$	$\frac{100\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{100\,x_iM_i\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{100\,X_iM_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i}$	$\frac{r_i^V}{10\,\rho_0}$	$\frac{p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{\Sigma g_i}$
$p_i^G = \frac{100\,g_i}{g_0}$	$\frac{100\,f_i^G\Sigma g_i}{g_0}$	$\frac{100\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{g_0}$	$\frac{100x\,M_i\Sigma g_i/M_i}{g_0}$	$\frac{100\,X_iM_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{g_0}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i}{10\,\rho_0g_0}$	$\frac{p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{g_0}$
$p_i^M = \frac{100\,g_i/M_i}{\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{100\,f_i^G\Sigma g_i}{M_i\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{100\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/M_i}$	$100\,x_i$	$\frac{100\,X_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i}{10\,M_i\rho_0\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{p_i^V\rho_ig\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/M_i}$
$l_i = \frac{1\,000\,g_i}{M_ig_0}$	$\frac{1\,000\,f_i^G\Sigma g_i}{M_ig_0}$	$\frac{1\,000\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_ig_0}$	$\frac{1\,000\,x_i\Sigma g_i/M_i}{g_0}$	$\frac{1\,000\,X_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{g_0}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i}{M_i\rho_0g_0}$	$\frac{10\,p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_ig_0}$
$m_i = \frac{1\,000\,g_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_0}$	$\frac{1\,000\,f_i^G\rho_0}{M_i}$	$\frac{1\,000\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_0}$	$\frac{1\,000\,x_i\rho_0\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{1\,000\,X_i\rho_0\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i}$	$\frac{r_i^V}{M_i}$	$\frac{10\,p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_0}$
$n_i = \frac{1\,000\,g_iz_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_0}$	$\frac{1\,000\,f_i^Gz_i\rho_0}{M_i}$	$\frac{1\,000\,f_i^Vz_i\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_0}$	$\frac{1\,000\,x_iz_i\rho_0\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{1\,000\,X_iz_i\rho_0\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i}$	$\frac{r_i^Vz_i}{M_i}$	$\frac{10\,p_i^Vz_i\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/\rho_i}$
$f_i^G = \frac{g_i}{\Sigma g_i}$	f_i^G	$\frac{f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{x_iM_i\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{X_iM_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i}$	$\frac{r_i^V}{1\,000\,\rho_0}$	$\frac{p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{100\,\Sigma g_i}$
$f_i^V = \frac{g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{f_i^G\Sigma g_i}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	f_i^V	$\frac{x_iM_i\Sigma g_i/M_i}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{X_iM_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i/\rho_0}{1\,000\,\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{p_i^V}{100}$
$x_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{f_i^G\Sigma g_i}{f_i\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_i/M_i}$	x_i	$\frac{X_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i}{1\,000\,M_i\rho_0\Sigma g_i/M_i}$	$\frac{p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{100\,M_i\Sigma g_i/M_i}$
$X_i = \frac{g_i/M_i}{\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{f_i^G\Sigma g_i}{M_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{M_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{x_i\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	X_i	$\frac{r_i^V\Sigma g_i}{1000\,M_i\rho_0\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$	$\frac{p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{100\,M_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}$
$r_i^V = \frac{1\,000\,g_i}{\Sigma g_i/\rho_0}$	$1\,000\,f_i^G\rho_0$	$\frac{1\,000\,f_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_0}$	$\frac{1\,000\,x_i\rho_0M_i\Sigma g_i/M_i}{\Sigma g_i}$	$\frac{1000\,X_i\rho_0M_i\Sigma g_{fj}/M_{j\neq i}}{\Sigma g_i}$	r_i^V	$\frac{10\,p_i^V\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_0}$
$p_i^V = 100\,\frac{g_i/\rho_i}{\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{100\,f_i^G\Sigma g_i}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$100\,f_i^V$	$\frac{100\,x_iM_i\Sigma g_i/M_i}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{100\,X_iM_i\Sigma g_j/M_{j\neq i}}{\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	$\frac{r_i^V\Sigma g_i/\rho_0}{10\,\rho_i\Sigma g_i/\rho_i}$	f_i^V

şi concentraţia molală (f). Intre primele patru există o relaţie secvenţională de transformare , care se deduce din următoarea diagramă, plecînd de la concentraţia procentuală:

masa solut m_d	numărul de moli (n_i)	numărul de vali (v_i)	masa soluţiei (m_s)	volumul soluţiei (V_s)	masa de solvent (m_e)
c,g...	c/M_d,moli...	c/E_d,vali...	100,g...	100/0,cm^3...	100 - c, g

T,g.....1 cm^3

m,moli.....1000 cm^3

n,vali.....1000 cm^3

$$1000 \cdot T = 10 \cdot \rho \cdot c = m \cdot M_{dd} = n \cdot E_d$$

In tabelul 5 se prezintă relaţiile de transformare reciprocă a acestor patru moduri de exprimare a concentraţiilor soluţiilor lichide dinare.

Tabelul 8.

Relaţii de transformare pentru cele mai uzuale moduri de exprimare a concentraţiilor soluţiilor lichide:
Notaţii: c-concentraţia procentuală, m-molaritatea, n-normalitatea, T-titrul, M-1 mol subst.dizolvată, E-1 val solut, ρ-densitatea soluţiei, n_i- moli component i, v_i-vali component i.

	c	m	n	T
c	–	$c = m \frac{M \cdot 100}{\rho 1000}$	$c = n \frac{E \cdot 100}{\rho 1000}$	$c = T \cdot \frac{100}{\rho}$
m	$m = c \frac{\rho 1000}{M \cdot 100}$	–	$m = n \cdot \frac{E}{M}$	$m = T \frac{1000}{M}$
n	$n = c \frac{\rho 1000}{E \cdot 100}$	$n = m \cdot \frac{M}{E}$	–	$n = T \frac{1000}{E}$
T	$T = \frac{c}{100} \rho$	$T = m \frac{M}{1000}$	$T = n \frac{E}{1000}$	–

De asemenea, plecînd de la concentraţia procentuală, pentru molalitate se deduce relaţia:

$$f = \frac{1000 \cdot c}{(100-c)M_d} ,$$

iar pentru fracţiile molare ale solutului şi a solventului , relaţiile:

$$X_d = \frac{c/M_d}{c/M_d + (100-c)/M_s} ; \qquad X_s = \frac{(100-c)/M_s}{c/M_d + (100-c)/M_s} \text{ cu } X_d + X_s = 1$$

In mod asemănător se pot deduce relaţii de calcul privind transformarea reciprocă între unităţile de concentraţie exprimate în procente gravimetrice (C %) sau de greutate , procente volumetrice (v %) şi procente molare (m %):

$$v\,\% = \frac{C\,\rho_S}{\rho_d} \quad \text{cu} \quad \rho_S = \frac{m_S}{V_S}$$

şi

$$m\,\% = \frac{100\ C}{(n_d + n_s)M_d} \quad ,$$

unde: C - concentraţia procentuală, ρ_S şi ρ_d - densitatea soluţiei şi a solutului, n_d şi n_s - număr moli de solut şi respectiv de solvent, m_S şi V_S - masa respectiv volumul soluţiei şi M - masa molară a solutului sau a solventului (după caz).

In vederea evaluării acestor relaţii, pentru soluţii lichide dinare, se pleacă de la concentraţia procentuală C % a substanţei active (de masă molară M_d) şi a solutului (100 - C)% - de masă molară M_s. Deci, 100 kg soluţie conţine:

C kg, respectiv C/M_d kmoli substanţă activă şi

100 - C kg, respectiv $(100-C)/M_s$ kmoli solvent.

In total pentru 100 kg soluţie avem: $C/M_d+(100-C)/M_s=n$ kmoli.

In acest caz, conţinutul fiecărui componente în procente molare va fi:

$$m_1 = \frac{100\ C}{M_d \cdot n}\ \%\ \text{solut}$$

$$m_2 = \frac{100(100-C)}{M_s \cdot n}\ \%\ \text{solvent}$$

Din cele spuse mai sus, 100 kg soluţie conţine C/M_d kmoli solut şi $(100-C)/M_s$ kmoli solvent, deci, 1 kg soluţie conţine:

$10\ C/M_d$ kmoli solut şi $10(100-C)/M_s$ kmoli solvent

Cunoscînd densităţile (greutăţile specifice) celor doi componenţi ρ_d şi ρ_s , cît şi densitatea soluţiei ρ_S se poate calcula uşor conţinutul fiecărui component al soluţiei în moli/l şi în procente de volum:

$$m_1 = \frac{10\ C\ \rho}{M_d}\ \text{moli/l solut}; \qquad m_2 = \frac{10(100-C)\rho}{M_s}\ \text{moli/l solvent}$$

$$V_1 = \frac{C\ \rho}{\rho_d}\ \%\ \text{solut}\ ; \qquad V\,\% = \frac{(100-C)\rho}{\rho_s}\ \%\ \text{solvent}$$

Pentru amestecuri de gaze, procentele de volum şi cele molare coincid ca mărime, iar relaţiile de exprimare sînt:

$$V_i \% = C_i \cdot \rho/\rho_i = C_i \, M_i/\bar{M} \; ;$$

$$m_i \% = 100 \, C_i/M_i \sum_1^n n_i$$

unde: C_i sînt concentraţiile procentuale ale componentei i; M_i - masa molară a componentei i; $\bar{M}$ - masa molară medie a amestecului; ρ şi ρ_i - densitatea amestecului şi a componentei i; n_i - numărul de moli de component i.

Acestea se deduc în mod asemănător ca şi relaţiile pentru soluţii lichide dinare, dar cu considerentul că amestecul gazos conţine: n gaze cu compoziţia gravimetrică : $C_1, C_2, \ldots, C_n$, masele molare: $M_1, M_2, \ldots, M_n$, densităţile $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$, iar masa medie $\bar{M}$ şi densitatea ρ a amestecului de gaze este:

$$\bar{M} = C_1M_1/100 + C_2M_2/100 + \ldots + C_nM_n/100 \; ; \quad \rho = M/V_s$$

4.2.3.1. Aplicaţii de calcul rezolvate

1. Un amestec de metanol şi apă are următoarea compoziţie (în greutate): 70 % CH_3OH şi 30 % H_2O , densitatea apei este 1,00 g/cm^3, iar a metanolului 0,792 g/cm^3.

Să se obţină compoziţia acestui amestec în procente de volum şi molare, de asemenea şi molaritatea soluţiei.

Rezolvare:

Masa molară a apei este 18,00 g, iar a alcoolului 32,00 g. Prin urmare, 100 g soluţie conţine:

$$\frac{70}{32} = 2,2 \text{ moli } CH_3OH \text{ şi } \frac{30}{18} = 1,60 \text{ moli } H_2O$$

în total:

$$2,2 + 1,6 = 3,8 \text{ moli soluţie}$$

Deci, compoziţia în procente molare a amestecului va fi:

$$m \% \; CH_3OH = \frac{100 \cdot 2,2}{3,8} = 57,89 \%$$

$$m \% \; H_2O = \frac{100 \cdot 1,6}{3,8} = 42,11 \%$$

Pentru procente de volum se va determina volumul celor doi componenţi:

$$V_{CH_3OH} = \frac{70}{0,742} = 88,38 \text{ cm}^3 \quad V_{H_2O} = 30 \text{ cm}^3$$

Volumul total a celor 100 g soluţie va fi:

$$V_S = 88,38 + 30 = 118,38 \text{ cm}^3$$

Deci, conţinutul în cei doi componenţi va fi:

$$V_{CH_3OH} = \frac{88,38.100}{118,38} = 74,66 \%$$

$$V_{H_2O} = \frac{30.100}{118,38} = 25,34 \%$$

Acelaşi lucru se obţine direct cu ajutorul relaţiilor de mai sus:

$$m \% = \frac{100\ C}{(n_d+n_s)M}, \quad \text{iar} \quad V \% = \frac{C.\rho_S}{\rho_d} = \frac{C.100}{\rho_d\ V_S}$$

Molaritatea soluţiei este

$$m_{CH_3OH} = \frac{10\ \rho\ C}{M_d} = \frac{10.70.0,792}{32} = 17,325 \text{ moli/l } CH_3OH$$

$$m_{H_2O} = \frac{10\ \rho\ C}{M_s} = \frac{10.1.30}{18} = 16,7 \text{ moli/l } H_2O$$

2. Aerul conţine 21,0 % O_2 (în procente de volum sau molare), 78,0 % N_2 şi 1 % He. Să se calculeze concentraţia aerului în procente de greutate şi număr de moli de O_2, N_2 şi He conţinuţi într-un kg şi respectiv într-un metru cub de aer (C.n.).

Rezolvare : Aerul conţine în greutate:

Oxigen: $$\frac{21.\rho_{O_2}}{\rho_{aer}} = \frac{21(M_{O_2}/22,4)}{(M_{aer}/22,4)} = 23,3 \% O_2$$

Azot: $$\frac{78\ \rho_{N_2}}{\rho_{aer}} = \frac{78(M_{N_2}/22,4)}{(M_{aer}/22,4)} = 76,56 \% N_2$$

Heliu: $$\frac{1.\rho_{He}}{\rho_{aer}} = \frac{1(M_{He}/22,4)}{(M_{aer}/22,4)} = 0,14 \% He$$

Din concentraţia volumetrică reiese că 1 m^3 aer conţine:

0,21/22,4=0,00937 kmoli O_2; 0,78/22,4=0,0348 kmoli N_2 ;

şi 0,01/22,4 = 0,000446 kmoli He,

iar din concentraţia gravimetrică se poate calcula cît conţine 1 kg aer:

$0,233/32 = 0,00728$ kmoli O_2; $0,7656/28 = 0,027$ kmoli N_2;

şi respectiv $0,0014/4 = 0,00035$ kmoli He.

3. Se barbotează printr-un solvent, pînă la saturare, un amestec format din n gaze (în c.n.). Să se determine compoziţia volumetrică (v'%) a amestecului gazos ce rezultă la fierberea soluţiei saturate, ştiind că amestecul iniţial de gaze are compoziţia volumetrică $v_1, v_2, \ldots, v_n$% şi coeficienţii de absorbţie în solvent (în c.n.) a gazelor $k_1, k_2, \ldots, k_n$.

Rezolvare:

Notînd cu P - presiunea totală a amestecului iniţial, presiunile parţiale p_i ale gazelor componente vor fi:

$$p_i = X_i P = \frac{v_i}{100} P,$$

iar conform legii lui Henry, într-un volum dat de solvent vor fi dizolvaţi:

$$v_i = k_i p_i = k_i \frac{v_i P}{100} \text{ volum de gaz i.}$$

Volumul total al gazelor dizolvate este:

$$V_t = \sum_{i=1}^{n} v_i = (P/100) \sum_{i=1}^{n} k_i v_i.$$

Amestecul gazos obţinut prin fierberea soluţiei saturate are următoarea compoziţie volumetrică:

$$v_i' = \frac{v_i}{V_t} 100 = \frac{v_i k_i}{\sum_{i=1}^{n} v_i k_i} 100.$$

4.2.3.2. Aplicaţii de calcul propuse

1. Să se determine compoziţia soluţiei obţinute prin amestecarea a 250 cm^3 benzen şi 150 cm^3 toluen: a - în procente de greutate; b - în procente de volum; c - în procente molare; d - în moli/l, dacă densitatea relativă a benzenului este 0,88, iar a toluenului 0,87. In calcule se va neglija coeficientul termic de dilatare al toluenului şi al benzenului şi variaţia volumului lor prin amestecare.

R. a. 62,8% C_6H_6 şi 37,2% $C_6H_5-CH_3$

b. 62,5% C_6H_6 şi 37,5% $C_6H_5-CH_3$

c. 66,67% C_6H_6 şi 33,33% $C_6H_5-CH_3$

d. 7,07 moli/l C_6H_6 şi 3,55 moli/l C_7H_8

2. Amestecul azot - hidrogen, folosit la sinteza amoniacului, are următoarea compoziţie volumetrică: 25% N_2 şi 75% H_2. Să se exprime compoziţia acestui amestec: a- în procente de greutate; b - în moli/l (în c.n.).

R. a - 17,65% H_2 şi 82,35% N_2

b - 0,0345 moli/l H_2 şi 0,0115 moli/l N_2

3. Să se transforme compoziţia următoarelor amestecuri de gaze exprimate în procente de volum, în procente de greutate:

a - gaz sulfuros: 6,3% O_2, 14,6% SO_2 şi 79,1 % N_2;

b - gaz de baltă: 60% CH_4, 30% CO, 5% CO_2 şi 2% H_2S;

c - gaz de furnal: 57% N_2, 30% CO, 10% CO_2, 2,6% H_2, 0,4%CH_4.

R. a - 66,1% N_2, 27,9% SO_2 şi 6% O_2;

b - 45,85% CH_4, 40,12% CO, 10,5% CO_2, 0,28% H_2 şi 3,2% H_2S;

c - 55,27% N_2, 29% CO, 15,23% CO_2, 0,18% H_2 şi 0,22% CH_4.

4. Să se determine compoziţia procentuală volumetrică (v%) şi de masă (c%) a amestecului iniţial (V_i) şi a celui final (V_f) de gaze, care rezultă prin fierberea unui volum (V_S) soluţie apoasă cu densitatea ρ_S, obţinută prin barbotarea în apă, pînă la saturare, a amestecului iniţial format din două gaze G_1 şi G_2, care au coeficienţii de absorbţie în condiţii normale k_1 şi k_2, iar densităţile ρ_1 şi respectiv ρ_2.

R.-<u>am.iniţial</u>: $v_1\% = \frac{V_f - V_S k_2}{V_S(k_1 - k_2)}$ şi $v_2\% = \frac{V_S k_1 - V_f}{V_S(k_1 - k_2)}$

$$c_1\% = \frac{\rho_1(V_f - V_S k_2)}{\rho_S V_S(k_1 - k_2)} \text{ şi } c_2\% = \frac{\rho_2(V_i k_1 - V_f)}{\rho_S V_S(k_1 - k_2)}$$

-<u>am.final</u>: $v_1'\% = \frac{k_1(V_f - V_S k_2)}{V_f(k_1 - k_2)} 100$ şi $v_2'\% = \frac{k_2(V_S k_1 - V_f)}{V_f(k_1 - k_2)} 100$

$$c_1'\% = \frac{\rho_1 k_1(V_f - V_S k_2)}{\rho_S V_f(k_1 - k_2)} 100 \text{ şi } c_2'\% = \frac{\rho_2 k_2(V_S k_1 - V_f)}{\rho_S V_f(k_1 - k_2)} 100$$

4.3. CALCULE PRIVIND OBTINEREA SI AMESTECAREA SOLUTIILOR

Prepararea soluţiilor de diverse concentraţii, implică importante aplicaţii de calcul din practica chimică.

Procedeele uzuale de obţinere şi modificare a concentraţiei soluţiilor cu dizolvare fizică, se pot grupa astfel:

1.-dizolvarea substanţelor pure în diferiţi solvenţi;
2.-dizolvarea substanţelor pure în soluţii diluate, în vederea concentrării acestora;
3.-diluarea soluţiilor concentrate prin adăugare de solvent;
4.-amestecarea unor soluţii de concentraţie diferită în vederea obţinerii unei soluţii de concentraţie intermediară;
5.-concentrarea soluţiilor diluate prin îndepărtarea unei părţi de solvent etc.

In toate cazurile, în calculele uzuale se neglijează contracţia de volum, care are loc la amestecarea lichidelor.

In funcţie de procedeul utilizat, concentraţia procentuală, C %, a soluţiei finale se calculează în baza relaţiilor din tabelul 7.

Tabelul 9. Relaţiile de calcul a concentraţiei procentuale corespunzătoare metodelor utilizate în obţinerea soluţiilor.

Procedeul	Masa soluţiei finale (g sau kg)	Concentraţia soluţiei finale C (%)
1	$m_d + m_s$	$100 \cdot m_d / (m_d + m_s)$
2	$m'_d + m_d + m_s$	$100(m_d + m'_d) / (m_d + m'_d + m_s)$
3	$m_d + m_s + m'_s$	$100 \cdot m'_d / (m_d + m_s + m'_s)$
4	$m_d + m'_d + m_s + m'_s$	$\sum_{i=1}^{n} C_i m_{Si} / \sum_{i=1}^{n} m_{Si}$
5	$m_d + m_s - m'_s$	$100 \cdot m'_d / (m_S - m_s)$

unde: m_d - cantitatea de substanţă pură adăugată, m'_d - masa de substanţă (solvat) conţinută în soluţia iniţială, m_s - masa solventului, m_S - masa soluţiei, m_{Si} - masa soluţiei i, C_i - concentraţia procentuală a soluţiei i.

Cu relaţiile din tabelele (5) şi (6) se poate exprima concentraţia soluţiilor şi în alte unităţi.

Pentru amestecurile binare, relaţia (4) din tabelul 7, adusă în forma:

$$m_{S1} = m_{S2}(C_2 - C)/(C - C_1)$$

permite calculul cantităţii de soluţie de concentraţie cunoscută, care după amestecare să dea concentraţia urmărită.

Cu relaţia:

$$C_1 = \frac{m_{S1}C + m_{S2}(C - C_2)}{m_{S1}}$$

în care: C - este concentraţia soluţiei finale, iar C_1, C_2, m_{S1} şi m_{S2} au semnificaţiile sus-menţionate, se calculează concentraţia unei componente din amestec.

La diluarea soluţiilor binare, unde $C_2 = 0\%$, relaţiile de mai sus devin:

$$C = m_{S1}C_1/(m_{S1} + m_{S2})$$

$$m_{S1} = m_{S2}C/(C_1 - C)$$

$$C_1 = C(m_{S1} + m_{S2})/m_{S1}.$$

Mai simplu, în cazul procedeelor (3) şi (4) din tabelul 7, se utilizează regula amestecurilor în forma grafică, cunoscută sub numele de "regula paralelogramului". Aceasta permite stabilirea raportului în care trebuie amestecate două soluţii de concentraţie cunoscută pentru a realiza o anumită concentraţie intermediară.

Astfel, raportul cantităţilor p_1 şi p_2 în care se amestecă cele două soluţii, cu concentraţiile C_1 şi C_2, este invers proporţională cu raportul diferenţelor dintre concentraţiile iniţiale (C_1, C_2) şi concentraţia soluţiei finale (C).

In cazul soluţiilor binare se admit două situaţii:

a. $C_1 < C < C_2$ sau b. $C_1 > C > C_2$.

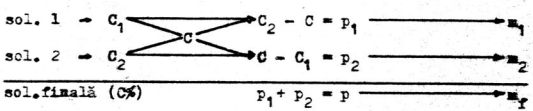
Deci:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{C_2 - C}{C - C_1} \quad \text{cînd} \quad C_1 < C < C_2 \quad \text{şi}$$

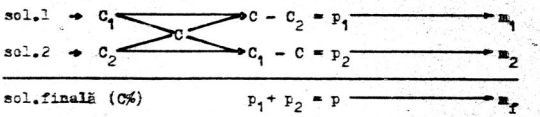
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C} \quad \text{cînd} \quad C_1 > C > C_2.$$

Grafic, pentru cele două cazuri, regula se prezintă astfel:

a. dacă $C_1 < C < C_2$ avem



b. dacă $C_1 > C > C_2$ avem



unde: p_1, p_2 şi p reprezintă părţi de soluţie 1, 2 şi respectiv soluţie finală iar m_1, m_2 şi m_f - masele soluţiilor 1, 2 şi respectiv a soluţiei finale.

Pentru prepararea unei cantităţi m_f de soluţie finală utilizînd, după caz, unul din graficele de mai sus, se poate determina:

$$m_1 = m_f \cdot p_1/(p_1+p_2) \quad \text{şi} \quad m_2 = m_f \cdot p_2/(p_1+p_2).$$

Altfel spus, se determină mai întîi valoarea raportului m_f/p, care reprezintă masa de soluţie finală per parte şi apoi prin înmulţire cu p_1 şi respectiv cu p_2 se determină masele soluţiilor iniţiale.

In cazul cînd se dă masa uneia dintre soluţiile iniţiale, de exemplu masa soluţiei 1, m_1, pentru determinarea lui m_2 şi m_f se utilizează acelaşi grafice, după caz:

$$m_2 = p_2(m_1/p_1),$$

iar

$$m_f = m_1 + p_2(m_1/p_1).$$

Deci, mai întîi se determină valoarea raportului m_1/p_1, care reprezintă masa de soluţie 1 per parte şi apoi prin înmulţire cu p_2 se determină m_2, iar $m_f = m_1 + m_2$.

In cazul soluţiilor binare obţinute prin procedeul (3), pentru situaţia "a" se consideră $C_1 = 0\%$, iar pentru situaţia "b" $C_2 = 0\%$; calculele efectuîndu-se în mod asemănător.

Regula amestecurilor se poate aplica, utilizînd aceleaşi grafice, şi în cazul cînd concentraţiile C_1, C_2 şi C sînt exprimate în procente volumetrice, molaritate, normalitate sau titru, cu condiţia să se raporteze la volumul de soluţie care se dă: soluţia finală, V_f, sau una din soluţiile iniţiale, V_1. In acest caz, pentru determinarea vo-

lumelor celor două soluţii iniţiale V_1 şi V_2 se vor înmulţi părţile p_1 şi p_2 cu raportul V_f/p (volum final per parte), respectiv se vor înmulţi numărul de părţi, corespunzător, cu raportul V_i/p_i (volum per parte), cînd se obţine V_f şi celălalt volum iniţial V_1.

Regula amestecurilor se poate aplica, în general, la orice tip de amestec. De observat, că regula amestecurilor în forma sus-prezentată, se poate folosi şi în cazul preparării unor soluţii plecînd de la substanţe cu apă de cristalizare sau care reacţionează "in situ" cu solventul dînd solvatul. Aşa sînt cazurile soluţiilor saline obţinute din săruri cu apă de cristalizare (cristalohidraţi) sau a celor de acid sulfuric obţinute din oleum (soluţii cu dizolvare chimică).

Exemple de rezolvare.

1. Ce cantitate de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ şi ce cantitate de apă sînt necesare pentru a obţine m_f soluţie de sulfat de sodiu cu C% Na_2SO_4?

Rezolvare:

Se determină mai întîi concentraţia în Na_2SO_4 a cristalohidratului, considerînd apa de cristalizare drept solvent,

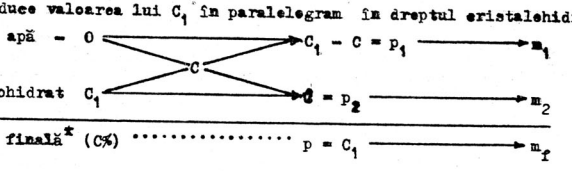
la 1 mol $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ——— 1 mol Na_2SO_4

322,22 g ——— 142,00 g

100 ..... C_1

$C_1 = 142/322,22 = 44\%$

Se introduce valoarea lui C_1 în paralelogram în dreptul cristalohidratului.



de unde se obţine masa de apă (m_1) şi masa de cristalohidrat (m_2) utilizată:

$$m_1 = p_1 \cdot (m_f/p) \quad \text{şi} \quad m_2 = p_2 \cdot (m_f/p)$$

*) concentraţia soluţiei finale trebuie să fie mai mică de 44%, în caz contrar masa m_1 se va obţine cu semn negativ. In cazul cînd se doreşte să se obţină o soluţie cu concentraţia mai mare de 44% se va utiliza procedeul (5); îndepărtarea unei cantităţi m_2 din apa de cristalizare prin evaporare (calcinare).

2. Ce cantitate de soluţie de acid sulfuric cu $C_1\%$ H_2SO_4 şi ce cantitate de oleum cu $C_2\%$ SO_3 sînt necesare pentru a prepara cantitatea m_f soluţie care să conţină: a. acid sulfuric C% H_2SO_4, b. b. oleum C% SO_3 ?

Rezolvare:

a. Se determină concentraţia (%) în H_2SO_4 a oleumului cu $C_2\%$ SO_3. Se ştie că: 100 procente oleum conţine 100-C_2 procente H_2SO_4 şi C_2 procente SO_3 şi conform reacţiei de transformare a SO_3 în H_2SO_4 avem:

la 1 mol SO_3	———	1 mol H_2SO_4
80,00 g	——→	98,00
C_2		x

$x = (98/80)\cdot C_2$

Deci, concentraţia în H_2SO_4 a oleumului este suma procentelor iniţiale (100-C_2) şi a celor rezultate din transformarea lui SO_3 în H_2SO_4, respectiv $x = (98/80)C_2$

$C_2' = 100 - C_2 + x = 100 - C_2 + (98/80)C_2 = 100+(9/40)C_2$

Se introduce C_2' în paralelogram la poziţia oleum:

- H_2SO_4 - C_1 → $100+(9/40)C_2-C = P_1$ → m_1
- oleum - $100+(9/40)C_2$ → $C - C_1 = P_2$ → m_2
- H_2SO_4 - (C%) ..... $p = 100+(9/40)C_2-C_1$ → m_f

Din grafic rezultă că:

$m_1 = (m_f/p)\cdot p_1$ şi $m_2 = (mf/p)\cdot p_2$.

Prin înlocuirea lui m_f cu valoarea dată, iar p_1, p_2 şi p cu valorile din grafic se obţin cantităţile cerute de problemă.

b. In mod asemănător, se va determina concentraţia procentuală în H_2SO_4 atît pentru soluţia iniţială de oleum (C_2'), cît şi pentru cea finală (C'):

$C_2' = 100 + (9/40)C_2'$ şi $C' = 100 + (9/40)C$

apoi se introduce în paralelogram în poziţia lor:

- H_2SO_4 - C_1 → $(9/40)(C_2-C) = P_1$ → m_1
- $100+(9/40)C$
- oleum - $100+(9/40)C_2$ → $100+(9/40)C-C_1 = P_2$ → m_2
- oleum - (C'%) ..... $p = 100-(9/40)C_2-C_1$ → m_f

Prin înlocuiri ca la punctul "a" se obţine valorile lui m_1 (masa de acid sulfuric folosită) şi m_2 (masa de oleum folosită).

Considerăm totuşi, că pentru aceste două tipuri de aplicaţii, mult mai uşor, se foloseşte în calcule metoda bilanţului de materiale. Aceasta este utilizată şi în cazul calculelor privind prepararea unor soluţii prin procedeele (1) sau (2), cînd se pleacă de la substanţe care reacţionează "in situ" cu solventul dînd **solvatul(soluţie cu dizolvare chimică), ca de exemplu:**

1. - obţinerea soluţiilor acide din anhidride sau a celor bazice din amoniac (cînd se exprimă în C% NH_4OH) şi
2. - obţinerea de soluţii bazice sau saline prin reacţia dintre metale şi diferiţi solvenţi sau soluţii de acizi etc.

In aceste cazuri se alcătuieşte în baza datelor un sistem de două ecuaţii de forma:

$$1.\begin{cases}\frac{C}{100} = \frac{g\cdot(Md/Mg)}{m_S}\\ m_S = g + m_s\end{cases} \qquad 2.\begin{cases}\frac{C}{100} = \frac{g\cdot(Md/Mg)}{m_S}\\ m_S = g + m_s - m_{H_2}\end{cases}$$

unde: $m_{H_2} = g\cdot(M_{H_2}/Mg)$ este masa hidrogenului degajat din reacţia solventului cu metalul respectiv (cazul 2), C - concentraţia procentuală a soluţiei finale, g - cantitatea de substanţă pură folosită, m_s - masa de solvent utilizată, m_S - masa soluţiei finale, iar Md, Mg şi M_{H_2} sînt masele molare ale dizolvantului (solutului), substanţei pure folosite şi a hidrogenului care se degajă în urma reacţiei.

In concluzie, regula amestecurilor se poate aplica la orice tip de amestecuri, dar trebuie îndeplinite următoarele condiţii:

- soluţiile implicate să fie exprimate prin aceleaşi unităţi de concentraţie (cînd soluţiile sînt date în unităţi gravimetrice, concentraţia se exprimă în procente, C%, iar cînd sînt date în unităţi volumetrice, concentraţia se exprimă în moli/l, vali/l, g/l, fracţie volumetrică etc.);
- soluţiile implicate să nu dea procese chimice (să nu interacţioneze chimic) sau modificări importante de volum, şi se înţelege, starea de agregaţie a soluţiilor să fie aceeaşi - lichidă (excepţie fac cristalohidraţii cînd se exprimă în procente C% substanţă anhidră);
- amestecarea mai multor soluţii de substanţe diferite conduce la micşorarea concentraţiei tuturor componenţilor din sistem;
- cînd se amestecă n soluţii, concentraţia soluţiei finale se poate calcula, după caz, cu una din formulele:

$$C\,(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i m_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i} \qquad N(\text{vali/l}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i}$$

$$M(\text{moli/l}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} \qquad T(\text{g/l}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} T_i V_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} \quad \text{etc.,}$$

unde: C_i, M_i, N_i şi T_i sînt concentraţiile procentuale, molare, normale şi titrul soluţiei i, iar m_i şi V_i reprezintă masa, respectiv volumul soluţiei i.

- In cazul soluţiilor obţinute prin dizolvare chimică se aplică principiul echivalenţei sau, după caz, ecuaţia bilanţului de materiale. Principiul echivalenţei se aplică în cazul reacţiilor dintre substanţele dizolvate şi ia în considerare normalităţile lor; în cazul soluţiilor normale, volumele soluţiilor a două substanţe chimice care reacţionează între ele sînt invers proporţionale cu molarităţile lor:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{sau} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \ .$$

Ecuaţia bilanţului de materiale se aplică pentru orice proces de dizolvare chimică şi are la bază legea conservării maselor conform căreia cantitatea tuturor componenţilor iniţiali trebuie să fie egală cu cantitatea componenţilor finali (inclusiv cei care ies din sistem):

$$\sum_{i=1}^{n} m_{\text{init.}} = \sum_{i=1}^{n} m_{\text{final.}}$$

4.3.1. Aplicaţii de calcul propuse

1. In ce raport masic, respectiv volumic trebuie să se amestece două soluţii, una de concentraţie $C_1\%$ cu densitatea ρ_1 şi cealaltă de concentraţie $C_2\%$ cu densitatea ρ_2, pentru a obţine o soluţie cu concentraţia $C\%$, ştiind că $C_1 < C < C_2$?

R.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2 - C}{C - C_1}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2 (C_2 - C)}{\rho_1 (C - C_1)}$$

2. Un volum V_1 soluţie conţine cantitatea m_1 de sare. Cu ce volum de apă distilată trebuie diluată soluţia iniţială pentru ca într-un volum egal (V_1) din amestecul rezultat să se găsească cantitatea m_2 de sare ($m_1 > m_2$) ?

R.

$$V_{\text{apă}} = V_1 \cdot \frac{(m_1 - m_2)}{m_2}$$

3. Ce volum de apă V trebuie evaporat din volumul V de soluţie de concentraţie m_1(moli/l) pentru a obţine o soluţie de concentraţie m_2

R. $$v = V \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{m_2}$$

4. Ce cantitate m de substanţă trebuie să se adauge în m_s soluţie de concentraţie C_1(%) pentru a obţine o soluţie de concentraţie C_2(%)?

R. $$m = \frac{m_s(C_2 - C_1)}{100 - C_2}$$

5. Intr-un vas de volum V, umplut cu un solvent pur până la refuz se introduce, cu un debit v o soluţie de concentraţie C_1%. Considerînd că la partea inferioară soluţia se scurge cu acelaşi debit v şi că în momentul introducerii oricărei cantităţi de soluţie C_1%, amestecarea se produce instantaneu, în toată faza de volum a vasului, să se deducă relaţia de calcul a concentraţiei soluţiei din vas în funcţie de timp.

R. $$C = C_1(1 - e^{\frac{v \cdot t}{V}})$$

6. Intr-un vas de volum V, umplut cu apă se toarnă la început un volum egal, V, soluţie de acid azotic cu concentraţia xN HNO_3, şi după completa omogenizare, se scoate volumul V din amestecul rezultat. De cîte ori trebuie repetată această operaţie pentru ca în vas să se obţină o soluţie xN HNO_3? Se neglijează variaţia de volum la amestecare (xN fiind concentraţia normală).

R. $$n = \frac{3 - \lg(1000 - V)}{\lg 2}$$

7. La temperatura T K, o cantitate m de solvent dizolvă volumul V de gaz cu masa molară M. Care este concentraţia procentuală a soluţiei astfel obţinute?

R. $$C_{gaz}(\%) = \frac{100 \cdot M \cdot p \cdot V}{mRT + M \cdot p \cdot V}$$

8. Să se determine cantitatea de sare care se depune la răcirea a unei cantităţi m_s soluţie cu concentraţia C% la temperatura t, ştiind că solubilitatea sării la această temperatură este s.

R. $$m_{cristal.} = \frac{m_s}{100}\left[C - s\left(1 - \frac{C}{100}\right)\right]$$

9. Care este cantitatea de substanţă care se depune prin răcirea unei mase m_s de soluţie saturată la temperatura $t_1{}^oC$, prin trecere la $t_2{}^oC$, ştiind că solubilitatea acesteia la cele două temperaturi este s_1 şi s_2 $(s_1 > s_2)$?

R.
$$m_{cryst.} = m_s \cdot \frac{s_1 - s_2}{100 + s_1}$$

10. O substanţă anhidră are masa molară M. Stiind că prin încălzirea unei cantităţi m_1 de cristalohidrat al acestei substanţe s-a obţinut m_2 substanţă anhidră, să se determine numărul de molecule de apă cu care cristalizează substanţa.

R.
$$n = \frac{M(m_1 - m_2)}{18 \cdot m_2}$$

11. Ce concentraţie maximă (C%) în substanţă anhidră se poate obţine prin **dizolvarea** în apă a cristalohidratului sării respective, ştiind că masa molară a sării anhidre este M, iar a cristalohidratului este M + 18n?

R.
$$C_{max.}(\%) = \frac{100 \cdot M}{M + 18}$$

12. Să se determine numărul de molecule de apă (n) cu care cristalizează o substanţă anhidră cu masa molară M, ştiind că prin dizolvarea a unei cantităţi m_1 de cristalohidrat a sării respective într-o cantitate m_2 de apă se obţine o soluţie de concentraţie C%, calculată în sare anhidră?

R.
$$n = \frac{M[100m_1 - (m_1 + m_2)C]}{18(m_1 + m_2)C}$$

13. Plecînd de la un cristalohidrat cu masă molară M + 18n, există două procedee de a obţine o soluţie cu concentraţia mai mare decît $100M/(M+18n)$, şi anume:

1. - prin evaporarea unei cantităţi m_1 din apa de cristalizare sau

2. - prin dizolvarea în cristalohidratul topit a unei cantităţi m_2 de substanţă anhidră, care are masa molară M.

În baza datelor de mai sus, evaluaţi relaţiile de calcul pentru concentraţia procentuală a soluţiilor obţinute prin cele două procedee.

R.

$$C\ (\%) = \frac{100 \cdot M}{M + 18n - m_1}$$

$$C\ (\%) = \frac{100(M+M_2)}{M + 18n + M_2}$$

14. O substanţă pură cu masa molară M are în stare lichidă densitatea ρ. Care este concentraţia molară maximă posibilă a acestei substanţe într-o soluţie?

R.

$$m\ (moli/l) = \frac{1000 \cdot \rho}{M}$$

15. Să se determine compoziţia procentuală % a amestecului gazos ce rezultă la fierberea unei soluţii saturate obţinute prin barbotarea într-un lichid pur, în c.n., a unui volum V, care conţine n gaze, cînd se cunoaşte compoziţia iniţială a gazelor din volumul V: $v_1, v_2, \ldots, v_n$ şi coeficienţii de absorbţie în lichid (în c.n.) a gazelor: $k_1, k_2, \ldots, k_n$.

R.

$$v_i(\%) = \frac{v_i k_i}{\sum_{i=1}^{n} v_i k_i} \cdot 100$$

4.4. PROPRIETĂŢILE SOLUŢIILOR

Din cauza omogenităţii lor, soluţiile se comportă ca sisteme integrale, prezentînd unele proprietăţi asemănătoare cu compuşii chimici. Totuşi, soluţiile se deosebesc net de compuşii chimici prin următoarele caracteristici: 1 - compoziţia unei soluţii variază de regulă în limite foarte largi, pe cînd compoziţia compuşilor chimici este constantă şi 2 - în proprietăţile soluţiilor se pot recunoaşte multe dintre proprietăţile componenţilor ei. Se poate spune deci, că soluţiile ocupă un loc intermediar între dispersiile mecanice şi compuşii chimici.

Proprietăţile soluţiilor variază în mod continuu, în limita solubilităţii componenţilor, odată cu variaţia raportului dintre componenţi (de ex: masa molară medie, densitatea soluţiei etc.).

Cînd două substanţe sînt dispersate la nivel molecular pentru a forma o soluţie, se disting două cazuri:

a. Dacă componenţii sînt apropiaţi din punct de vedere chimic, proprietăţile lor sînt <u>aditive</u> şi se păstrează în amestec; în pro-

cesul dispersării nu se produc efecte termice şi nici variaţie de volum (volumul soluţiei este egal cu suma volumelor componenţilor). Ca exemplu avem soluţiile ideale (sistemele benzen toluen, toluen-xileni etc.).

b. Cînd componenţii diferă mult din punct de vedere chimic, se produc abateri de la aditivitate; abaterile sînt cu atît mai mari cu cît caracterele chimice ale componenţilor sînt mai diferite. Acesta este cazul soluţiilor reale, care se împart în două categorii: soluţii la care procesul de obţinere este însoţit de o micşorare de volum şi o creştere a temperaturii (ex: dizolvarea H_2SO_4 conc. în apă) şi soluţii la care procesul de obţinere este însoţit de o creştere de volum şi o scădere de temperatură (ex: dizolvarea NH_4Cl în apă, eter în sulfură de carbon etc.). In primul caz, între moleculele componenţilor soluţiei se exercită forţe de atracţie mai puternice decît între propriile molecule, în stare pură, iar în cazul al doilea, invers, forţele dintre moleculele componenţilor soluţiei sînt mai slabe decît forţele dintre moleculele fiecărei substanţe în stare pură.

După starea de agregare se deosebesc soluţii gazoase sau amestecuri de gaze, soluţii lichide şi soluţii solide.

Pentru soluţiile lichide şi solide coeficientul termic de dilatare este foarte mic, în comparaţie cu al soluţiilor gazoase; densitatea lor în funcţie de temperatură variază foarte puţin, ceea ce conduce la o sensibilă modificare a concentraţiei. Practic, concentraţia soluţiilor solide şi lichide nu se schimbă la variaţia presiunii şi temperaturii. In schimb, în cazul amestecurilor de gaze, se va lua în considerare, în mod obligatoriu, influenţa temperaturii şi a presiunii. Deci, relaţiile de calcul pentru unităţile de concentraţie a soluţiilor gazoase sînt funcţie de presiune şi temperatură.

4.4.1.1. Soluţii gazoase. Practic, orice amestec de gaze poate fi considerat o soluţie gazoasă ideală, deoarece mişcarea browniană a moleculelor conferă o distribuţie omogenă în faza de volum la scară moleculară, iar forţele dintre molecule sînt neglijabile. Comportarea lor este descrisă de legile gazelor perfecte.

4.4.1.2. Soluţiile lichide. După starea de agregare a solutului, soluţiile lichide pot fi: soluţii de gaze în lichide, de lichide în lichide şi de solide în lichide. In toate cazurile, soluţiile diluate urmează legi asemănătoare cu legile gazelor perfecte:

- La o anumită temperatură, presiunea osmotică este proporțională cu concentrația soluției (lege analoagă cu legea lui Boyle-Mariotte).

- Presiunea osmotică a unei soluții e proporțională cu temperatura absolută (lege analoagă cu legea lui Gay-Lussac).

- Presiunea osmotică a unei soluții care conține n molecule dizolvate într-un volum dat este egală cu presiunea exercitată de n molecule dintr-un gaz care ocupă același volum la aceeași temperatură (legea lui Avagadro e valabilă și la soluții lichide).

- Pentru soluții lichide, ecuația generală a gazelor perfecte se aplică sub forma:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

unde: Π este presiunea osmotică, iar R este constanta generală a gazelor.

- Soluțiile dilate urmează, de asemenea, și legea lui Raoult; scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului este egală cu fracțiunea molară a solutului:

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{n_a}{n_d + n_s}$$

formulă independentă de temperatură.

In cazul soluțiilor de electroliți trebuie să se țină seama de fenomenul de disociere.

4.4.1.2.1. Soluțiile de gaze în lichide, verifică legea lui Henry, dacă moleculele de solut nu reacționează cu solventul, nu disociază sau nu se asociază, cît și în cazul cînd solubilitatea gazului nu este prea mare.

4.4.1.2.2. Soluții de lichide în lichide pot fi soluții ideale sau soluții neideale (reale). Soluțiile ideale sînt dispersii omogene lichide ai căror componenți au proprietăți chimice foarte apropiate și proprietăți fizice asemănătoare. O astfel de soluție este caracterizată prin aditivitatea proprietăților sale. Volumul soluției este egal cu suma volumelor componenților. In timpul obținerii unor astfel de soluții din componenți nu apar efecte termice. Soluțiile ideale verifică legea lui Raoult în întreg domeniul de concentrație și la orice temperatură. Presiunea totală de vapori a soluției este suma presiunilor parțiale de vapori ale componenților:

$$P = \sum_{i=1}^{n} p_i = \sum_{i=1}^{n} X_i P$$

O soluție ideală reprezintă un caz limită; abaterile de la acest caz

se datoresc atît interacţiilor chimice (disocieri, asocieri, solvatări etc.), cît şi a efectelor fizice (influenţa volumelor molare diferite şi a forţelor intermoleculare dintre componenţi).

In cazul unui sistem binar de lichide, miscibilitatea poate depinde de temperatură. Dacă miscibilitatea este completă (totală), presiunea totală de vapori poate fi, fie funcţie liniară de presiunile parţiale de vapori ale componenţilor, fie poate prezenta un minim sau un maxim la o anumită concentraţie în unul din componenţi. Cînd presiunea de vapori este funcţie liniară de presiunile parţiale ale componenţilor, în timpul unei distilări amestecul se va îmbogăţi în componentul cu presiunea de vapori cea mai joasă, în fază lichidă, şi în componentul cu cea mai înaltă presiune, în fază de vapori. In celelalte două cazuri, la o temperatură dată, în cursul distilării, sînt posibile două sisteme de compoziţii diferite. Pentru o anumită temperatură distilă un amestec definit - numit amestec azeotrop al celor doi componenţi.

4.4.1.2.3. Soluţii de solide în lichide au aceleaşi proprietăţi ca şi soluţiile de lichide în lichide, dacă substanţa dizolvată nu este un electrolit şi dacă concentraţia nu este prea mare.

In cazul soluţiilor de electroliţi trebuie să se ţină seama de disociaţia electrolitică a solutului, de constanta dielectrică a solventului, cît şi de capacitatea sa disociantă: astfel de soluţii prezintă conductibilitate electrică.

Soluţiile de electroliţi slabi au conductibilităţi molare mici. Acestea sînt dependente de concentraţia solutului, iar prin diluare nu tind către o valoare limită.

Soluţiile de electroliţi tari au conductibilităţi molare mari care, prin diluare, tind către o valoare limită. In aceste soluţii electrolitul (solutul) este complet ionizat, iar mobilităţile ionilor depind de concentraţie.

In general, fenomenele legate de o soluţie oarecare de solid într-un lichid pot fi studiate cu ajutorul diagramelor de echilibru.

4.4.1.3. Soluţiile solide reprezintă faze solide cu compoziţie chimică variabilă, care se formează la solidificarea unei soluţii lichide omogene sau prin difuzia (deparea) unor particule în solide, condensarea în fază gazoasă, cît şi prin electrodepunere combinată cu precipitare. In acestea coexistă, sub forma unui sistem dispers molecular componenţii (metale pure, nemetale pure şi/sau compuşi chimici) soluţiei lichide sau sistemelor iniţiale.

Reţeaua cristalină spaţială este constituită din atomi sau ionii componenţilor, care prezintă miscibilitate atît în stare lichidă cît şi în stare solidă. Tipul reţelei cristaline este, de regulă, dictat de solvent, care va inserta în reţeaua sa atomii sau ionii dizolvaţi. Din această cauză, vor da soluţii solide elementele sau compuşii chimici ai căror atomi sau ioni se găsesc practic la aceeaşi distanţă în reţelele lor şi au volume atomice foarte apropiate, aceeaşi stare de oxidare - într-un cuvînt - au parametrii celulei elementare de acelaşi ordin de mărime.

Soluţiile solide pot fi compuse din elemente chimice pure (din care cel puţin unul să fie metal sau semimetal), din compuşi chimici sau din elemente şi compuşi chimici (compuşi depaţi chimic sau electrochimic). La formarea ultimului grup de soluţii solide, parametrii reţelei cristaline a solventului se modifică.

Soluţiile solide pot fi:

- <u>de substituţie</u>, ca de exemplu aliajele Au-Ag, Au-Pd, Cu-Au, Fe-V sau sistemele NaCl-AgCl, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, naftalină - betta-naftol etc.;

- <u>de pătrundere</u> sau <u>interstiţiale</u>, ca de exemplu: Pd-H_2, Ti-O_2, γ-Fe-C, γ-Fe-B, care se obţin prin dispersie în fază topită a unor elemente cu rază atomică sau ionică mică, care nu afectează structura reticulară a solventului; aceste soluţii pot fi <u>nesaturate</u> sau <u>saturate</u>;

- <u>de suprastructură</u>, a căror reţea constă dintr-o <u>ordonare repartizată</u> (impusă) rezultată printr-un proces de difuzie, care este însoţită de degajare de căldură şi de modificarea unor proprietăţi (de exemplu: conductibilitatea electrică, susceptibilitatea magentică etc.), dar fără modificarea reţelei cristaline a solventului.

Condiţiile de formare, cum şi variaţia proprietăţilor fizice, mecanice şi electrice, în funcţie de compoziţie, sînt aceleaşi ca şi în cazul soluţiilor lichide şi pot fi studiate utlizînd <u>diagramele de echilibru</u>.

O soluţie solidă se solidifică într-un interval de temperatură marcat, pe curba lui de răcire, prin două puncte de transformare - <u>lichidus şi solidus</u>. O nouă adăugare de solut, acesta va modifica cele două puncte de transformare, după cum temperatura topire a solutului este mai înaltă sau mai coborîtă decît a solventului.

In cazul cînd, răcirea la solidificare este rapidă, lucru pus pe seama formării unei structuri dezordonate, <u>eterogene</u> (cristalite

cu compoziţii variabile) este necesar provocarea unui proces de difuziune (de exemplu, în cazul oţelurilor, recoacerea).

Soluţiile solide - ca şi soluţiile lichide - pot, în anumite condiţii de temperatură, să se descompună, formînd alte faze sau alţi constituenţi mono- sau polifazici.

In general soluţiile solide care se găsesc în echilibru (nesuprasaturate) formează faze plastice, uşor de prelucrat la cald şi la rece, mult mai puţin dure decît compuşii chimici, însă cu rezistenţe mecanice mai mari decît ale componenţilor puri, din care sînt constituite, De asemenea, soluţiile solide au durităţi şi rezistenţe mecanice, electrice şi magnetice mult mai mari decît componenţii săi.

4.4.2. PROPRIETATILE ADITIVE ALE SOLUTIILOR LICHIDE SI GAZOASE

In cazul soluţiilor lichide proprietăţile acestora, specifice unui sistem sovent-solut, se pot clasifica astfel:

a - proprietăţi ce depind de raportul dintre componenţi, ca de exemplu: masa molară medie, densitatea soluţiei, volumul soluţiei, entalpia (de dizolvare şi de diluare), căldura specifică, puterea calorică, căldura de vaporizare şi de condensare a solventului etc.;

b - proprietăţi de depind de natura solutului şi care se datoresc formării solvaţilor, cum sînt: spectrele electronice şi de vibraţie, viscozitatea, conductibilitatea molară etc.

c - proprietăţi ce nu depind, ppractic, de natura solutului şi care se datoresc scăderii concentraţiei moleculelor libere de solvent la dispersarea solutului. Aşa sînt: difuzia, scăderea presiunii de vapori, coborîrea punctului de topire, creşterea punctului de fierbere, presiunea osmotică etc.

4.4.2.1. Relatii de calcul pentru parametrii fizici medii ai soluţiilor.

Principalele proprietăţi aditive ale soluţiilor, cunoscute şi sub denumirea de parametrii fizici medii, ca de exemplu: masa molară medie, căldura specifică, entalpia, puterea calorică etc., se pot calcula ca medie ponderală a valorilor individuale ale componenţilor sistemului. Relaţiile de calcul sînt de forma:

$$\bar{P}_S = \sum_{i=1}^{n} X_i P_i,$$

unde: $\bar{P}_S$ este valoarea medie a parametrului fizic al soluţiei, P_i - valoarea parametrului fizic al componentului i din soluţie, iar X_i este ponderea componentului i în soluţie (exprimată de la caz la caz, prin fracţii molare, gravimetrice sau volumetrice).

Condiţia care se impune este ca, în procesul de obţinere a soluţiei să nu existe modificări de volum sau acestea să fie neglijabile, deci, <u>volumul soluţiei finale</u>, V_S să fie:

$$V_S = \sum_{i=1}^{n} V_i,$$

unde V_i este volumul componentei i înainte de dispersare-amestecare.

Dintre parametrii fizici medii, <u>masa molară medie</u> M_S a unei soluţii cu mai mulţi componenţi dizolvaţi se poate determina şi ca funcţie de concentraţia procentuală C_i, molară m_i, normală n_i, titrul T_i etc. a tuturor componenţilor din soluţia respectivă, inclusiv solventul:

$$M_S = 100 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{M_i} = 1000 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{m_i}{\rho_i} = 1000 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{n_i E_i}{\rho_i M_i} = 1 \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{T_i}{\rho_i V_i}$$

Cînd se dau masele g_i, mase molare M_i sau numărul de moli n_i din fiecare component a soluţiei, <u>masa molară medie</u> se calculează cu relaţiile:

$$M_S = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i}{\sum_{i=1}^{n} g_i / M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i}.$$

O altă mărime cu care se operează în calcule este <u>densitatea soluţiei</u>. Pentru soluţii lichide, aceasta nu depinde de variaţia presiunii şi temperaturii; calcularea ei se face cu ajutorul relaţiilor:

$$\bar{\rho}_S = \frac{M_S}{V_S} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i}$$

sau

$$\bar{\rho}_S = g_S / V_S = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i}{\sum_{i=1}^{n} V_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i}{\sum_{i=1}^{n} g_i / \rho_i}$$

unde: $\mathbb{M}_S$ este masa molară medie a soluției, g_S - masa de soluție, V_S - volumul unui mol de soluție, respectiv volumul soluției de masă g_S, iar g_i, V_i și ρ_i reprezintă masa, volumul și respectiv densitatea componentului i înainte de amestecare.

In evaluarea unor proprietăți fizico-chimice ale soluțiilor lichide se folosește, de obicei, densitatea relativă, care reprezintă raportul dintre densitatea soluției $\bar{\rho}_S$ și densitatea unui volum egal de apă, distilată la o temperatură determinată*.

In cazul cînd, se dau concentrațiile (procentuale C_i, molare m_i, normale n_i sau titrul T_i) componenților, inclusiv a solventului și densitățile ρ_i ale componenților soluției, valoarea lui $\bar{\rho}_S$ se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\bar{\rho}_S = \frac{100}{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{\rho_i}} = \frac{1000 \cdot g_S}{\sum_{i=1}^{n} m_i \mathbb{M}_i V_i} = \frac{1000 \cdot g_S}{\sum_{i=1}^{n} n_i E_i V_i} = \frac{g_S}{\sum_{i=1}^{n} T_i V_i}$$

Pentru soluțiile gazoase, la temperatura t(°C) și presiunea P(atm), densitatea soluției (amestecului) se determină cu relația:

$$\bar{\rho}_S = \bar{\rho}_S^{\circ} \cdot \frac{273}{t+273} \cdot P,$$

dedusă din relația generală a gazelor ($P_o V_o / T_o = PV/T$) în care s-a introdus $V_i = g_S / \rho_i$.

Prin înlocuirea lui $\bar{\rho}_S^{\circ}$ (densitatea absolută medie a amestecului gazos, în condiții normale) cu $\mathbb{M}_S/22,4$ se obține:

$$\bar{\rho}_S = \frac{\mathbb{M}_S}{22,4} \cdot \frac{273}{t+273} \cdot P = \frac{\mathbb{M}_S}{RT} \cdot P,$$

unde: $\mathbb{M}_S$ este masa molară medie a amestecului, P - presiunea dată și T - temperatura absolută dată.

---

*) In unele țări, temperatura apei este de 4°C, iar a soluției 20°C, iar în altele, temperatura standardizată pentru apă și pentru soluțiile lichide este de 15,6°C.

4.4.2.2. Presiunea de vapori

In cazul soluţiilor de neelectroliţi unele dintre proprietăţile acestora, ca de exemplu: scăderea presiunii de vapori, coborîrea punctului de topire, creşterea punctului de fierbere şi presiunea osmotică, sînt aproximativ proporţionale cu concentraţia, respectiv cu cantitatea de solut dizolvat într-o cantitate dată de solvent, şi sînt independente de natura chimică a solutului. Abaterile pentru aceste proprietăţi sînt cu atît mai mici cu cît soluţiile sînt mai diluate. In cazul soluţiilor de electroliţi se folosesc factori de corecţie, care ţin seama de numărul ionilor existenţi în soluţie, în funcţie de concentraţia acestora (gradul de disociere).

Relaţiile care stau la baza acestor proprietăţi sînt cunoscute sub numele de legile lui Raoult şi respectiv legea lui Vanît Hoff. Acestea exprimă proporţionalitatea dintre concentraţia molară a solutului şi variaţia produsă asupra presiunii de vapori (legea presiunilor parţiale), asupra punctului de topire sau temperaturii de solidificare (legea crioscopică) asupra punctului sau temperaturii de fierbere (legea ebulioscopică) şi asupra presiunii osmotice (legea lui Van't Hoff).

4.4.2.2.1. Presiunea de vapori a soluţiilor

Experimental, s-a demonstrat (F.M. Raoult, 1866) că prin dizolvarea într-un solvent a unei substanţe nevolatile (cu presiune de vapori zero)sau nelijabilă), presiunea vaporilor saturaţi ai solventului scade. Această scădere a presiunii de vapori Δp a soluţiei este direct proporţională cu fracţia molară a solutului X_d şi nu depinde de natura acestuia. Relaţia care exprimă această proporţionalitate este cunoscută sub denumirea de legea lui Raoult:

$$\Delta p = p^o - p_{sol.} = X_d p^o = \frac{n_d}{n_d + n_s} . p^o .$$

In cazul cînd soluţia este diluată n_d n_s se poate neglija n_d de la numitor, ajungîndu-se la expresia:

$$p^o - p_{sol.} = \frac{n_d}{n_s} p^o = \frac{n_d M_d}{n_s M_s} p^o$$

Scăderea presiunii de vapori a unei soluţii faţă de cea a solventului pur este deci, aproximativ prporţională cu raportul numărului de moli solut/solvent.

Această lege serveşte la efectuarea diferitelor calcule le-

gate de scăderea presiunii de vapori a soluţiilor, la determinarea maselor molare M_d sau M_s.

4.4.2.2.2. Cresterea punctului de fierbere al solutiilor reprezintă o consecinţă directă a scăderii presiunii de vapori a soluţiei. Aceasta este cunoscută sub denumirea de legea ebulioscopică, care stabileşte că o substanţă solidă dizolvată într-un solvent provoacă o creştere a temperaturii de fierbere (figura) proporţională cu concentraţia sa molală şi independentă de natura sa:

$$t_S - t_s = \Delta t_e = K_e \frac{1000 \cdot m_d}{m_s \cdot M_d},$$

unde: t_S şi t_s sînt temperaturile de fierbere ale soluţiei, respectiv ale solventului pur, K_e - constanta ebulioscopică sau creşterea molală a punctului de fierbere, m_d şi m_s sînt masele de solut şi de solvent, iar M_d - masa molară a solutului.

Constanta K_e se determină experimental, sau se deduce din ecuaţia Clapeyron - Clausius, care exprimată pentru un mol de substanţă dizolvată la 1000 g solvent este:

$$K_e = \frac{R \cdot T_S^2}{M_d \cdot L_S}$$

unde: R - constanta gazelor perfecte, T_S - temperatura absolută de fierbere a solventului, iar L_S - căldura latentă de vaporizare a soluţiei.

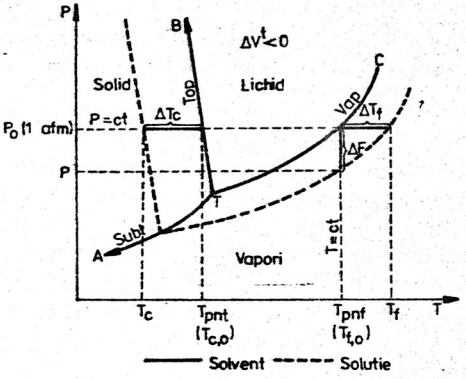


Fig.84. Scăderea punctului de topire şi creşterea punctului de fierbere a unei soluţii faţă de solventul pur.

Ca şi în primul caz, legea e valabilă numai pentru soluţii diluate, atît timp cît căldura latentă a solutului modifică sensibil căldura latentă a sistemului.

Această lege stă la baza <u>metodei ebulioscopice</u> de determinare a masei molare a substanţelor nevolatile:

$$M_d = K_e \frac{1000 \cdot m_d}{\Delta t_e m_s}$$

4.4.222.3. <u>Scăderea punctului de solidificare al soluţiilor</u>

O altă consecinţă a scăderii presiunii de vapori a soluţiilor este aceea că temperatura de solidificare (congelare) a unei soluţii este mai joasă decît a solventului pur (figura). Si-n acest caz scăderea temperaturii de solidificare este proporţională cu concentraţia molală a solutului şi independentă de natura acestuia. Relaţia care exprimă această proporţionalitate poartă numele de <u>legea crioscopică</u>:

$$t_s - t_S = \Delta t_c = K_c \frac{1000 \cdot m_d}{m_s \cdot M_d} ,$$

unde: m_d, m_s şi M_d au aceleaşi semnificaţii ca şi în cazul ebulioscopiei, t_s şi t_S - temperaturile de congelare a solventului, respectiv a soluţiei, iar K_c este constanta crioscopică sau scăderea molală a punctului de solidificare.

Legea permite determinarea masei molare a solutului prin măsurarea variaţiei Δt_c.

Constanta K_c, ca şi K_e, este o caracteristică a solventului şi se poate determina experimental sau se deduce din ecuaţia lui Clapeyron - Claussius, care, exprimată pentru 1 g solut dizolvat în 1000 g solvent este:

$$K_c = \frac{R \cdot T_s^2}{1000 \cdot L_S} ,$$

unde: R, T_s şi L_S au aceleaşi semnificaţii ca şi în cazul constantei ebulioscopice.

Ca şi ebulioscopia, crioscopia permite determinarea masei molare a substanţelor nevolatile. De asemenea, legea permite efectuarea de diferite alte calcule legate de scăderea punctului de solidificare al soluţiilor diluate de neelectroliţi.

În majoritatea cazurilor, intervalul dintre punctul de topire şi punctul de fierbere al unei soluţii se lărgeşte tot mai mult cu creşterea concentraţiei solutului. Cele două curbe, ale punctului

de topire, respectiv de fierbere în funcţie de concentraţia soluţiei prezintă o variaţie liniară; cele două drepte diverg(fig. 85).

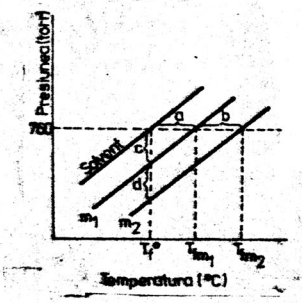


Fig.85. Variaţia punctului de fierbere cu scăderea presiunii vapori a soluţiilor.

4.4.2.2.4. Presiunea osmotică a soluţiilor

Osmoza este fenomenul de trecere prin membrane semipermiabile a solventului unei soluţii din partea (zona) mai diluată în partea cu concentraţie mai mare, în conformitate cu tendinţa naturală; generală a tuturor sistemelor moleculare de a atinge starea de uniformizare maximă (echilibru). Intrucît membrana nu permite şi difuzia solventului, fenomenul are loc într-un singur sens. Prin trecerea solventului în zona concentrată, are loc o mărire a volumului în această parte. Presiunea suplimentară care se exercită asupra soluţiei pentru a realiza echilibru dintre cele două zone - se numeşte presiune osmotică (figura 86). In conformitate cu figura 86 mărirea presiunii osmotice π poate fi calculată din diferenţa de înălţime h a soluţiei din capilară (presiunea hidrostatică):

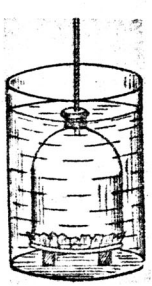


Fig 86. Osmometru cu membrană animală.

$$\pi = \rho \cdot g \cdot h,$$

unde: ρ - densitatea soluţiei, iar g - acceleraţia gravitaţi-

onală.

Presiunea osmotică se supune legilor gazelor ideale.

In anul 1885, pe baza experienţelor lui Pfeffer (1877), van't Hoff stabileşte legile presiunii osmotice:

1. La temperatură constantă, presiunea osmotică a unei soluţii este direct proporţională cu concentraţia acesteia:

$$\frac{\Pi}{c} = \text{constant}$$

şi cum concentraţia este invers proporţională cu volumul soluţiei, rezultă expresia:

$$\Pi \cdot V_S = \text{constant},$$

analogă cu legea lui Boyle-Mariotte.

2. La concentraţie constantă, presiunea osmotică Π a unei soluţii este direct proporţională cu temperatura a acesteia:

$$\frac{\Pi}{T} = \text{constant},$$

analog cu legea lui Charles.

3. Prin combinarea celor două legi se ajunge la relaţia:

$$\Pi \cdot V_S = n_d RT = \frac{m_d}{M_d} RT$$

sau

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{R \cdot T}{M_d}$$

unde: $c = m_d / V_S$, este concentraţia soluţiei exprimată în g/l.

Aceste relaţii permit efectuarea unor calcule pentru soluţiile diluate de neelectroliţi: determinarea presiunii osmotice, a masei molare a solutului etc.

In cazul soluţiilor de polimeri, relaţia de mai sus nu mai este valabilă; intervine un coeficient A de corecţie, care ţine seamă şi de concentraţie şi are forma:

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{R \cdot T}{M} + A \cdot C.$$

In acest caz, raportul Π / C depinde de concentraţie, în timp ce pentru compuşii cu moleculă mică raportul Π/C este constant (figura 87).

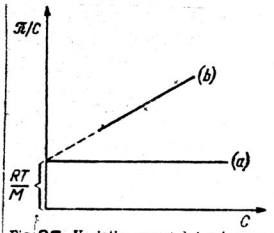


Fig. 87. Variaţia raportului π/c pentru compuşi cu moleculă mică (a) şi pentru polimeri (b).

In consecinţă, pentru

compușii macromoleculari π/C este funcție liniară de concentrație, iar prin extrapolare (C=0) se obține ordonata la origine egală cu RT/M. Valoarea lui M obținută este masa molară medie a polimerului, care se evaluează din datele determinării presiunii osmotice a soluției polimerului respectiv la diverse concentrații (minim trei).

4.4.2.3. Comportarea soluțiilor de electroliți

In comportarea soluțiilor apoase de electroliți (acizi, baze, săruri), există unele abateri, în sensul că se înregistrează valori practice mai mari pentru scăderea presiunii de vapori și în consecință a punctului de solidificare, respectiv pentru creșterea punctului de fierbere și a presiunii osmotice, față de cele calculate teoretic, conform relațiilor corespunzătoare soluțiilor de neelectroliți. Raportul dintre valorile experimentale și cele teoretice este coeficientul izotonic sau factorul lui van't Hoff (i), și p prezintă aproximativ numărul de ioni pe care solutul îi formează în soluția respectivă (extrem de diluată): de exemplu pentru KCl, $MgSO_4$, $NaNO_3$ etc. i = 2, pentru K_2SO_4, $MgCl_2$, Na_2CO_3 etc. i = 3, pentru KH_2PO_4, Na_2HAsO_3, $Na_3[AlF_6]$, etc. i = 4, iar pentru $Fe_3(SO_4)_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$ etc. i= 5.

Factorul i scade cu creșterea concentrației soluției.

De asemenea, în corectarea calculelor efectuate pentru soluții de electroliți, de anumite concentrații, în scopul stabilirii proprietăților reale ale acestora se folosește și coeficientul osmotic f_o. Acesta reprezintă fracțiunea din solut, care ionizează în soluție și care este capabilă să producă o scădere a presiuni de vapori, o creștere a temperaturii de fierbere, o scădere a temperaturii de solidificare sau o creștere a presiunii osmotice.

4.4.2.4. Conductibilitatea electroliților

Din punct de vedere al conductibilității electrice substanțele pot fi clasificate în: 1 - conductori electronici sau de speța a I-a (metalele și aliajele metalice în stare solidă sau lichidă, grafitul, unii oxizi metalici, sulfuri, carburi etc.), 2 - conductori ionici sau de speța a II-a (electroliții în stare lichidă, solidă sau dizolvați în solvenți cu constantă dielectrică mare, de exemplu apa, alcoolul metilic și etilic etc.) și 3 - conductori micști (electroliții solizi dopați, semiconductorii extrinseci, alți compuși metalici solizi ca β-Ag_2S, Cu_2O, β-Al_2O_3 sau soluți-

ile de natriu, potasiu, cesiu în amoniac lichid etc.).

Pentru caracterizarea conductorilor ionici, deci a electroliților și a soluțiilor acestora, se folosesc următoarele noțiuni:

- Rezistivitatea sau rezistența specifică, ρ [Ω.cm], rezistența electrică a unui cub cu latura de 1 cm din acel sistem (electrolit sau soluție de electrolit).

- Conductivitatea sau conductibilitatea specifică, γ este inversul rezistivității:

$$\lambda = 1/\rho \ [\Omega^{-1}.cm^{-1}]$$

Ca și în cazul conductorilor electronici, se aplică, în determinări, pentru soluții de electroliți, relațiile:

$$R = \rho \cdot l/S = (1/\lambda) \cdot l/S = k/\lambda,$$

unde: R - rezistența electrică a soluției dintre doi electrozi fixi (Ω), ρ - rezistivitatea (Ω.cm), λ - conductivitatea ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$), l - distanța dintre electrozi (cm), S - suprafața medie a electrozilor (cm^2) și k - capacitatea aparatului (celulei) sau a vasului de măsurare) de măsură (cm^{-1}).

Capacitatea aparatului, k, este o constantă pentru o anumită temperatură și este caracteristică pentru fiecare celulă. Ea se determină prin măsurarea rezistenței date de celula respectivă care conține o soluție cu conductibilitate cunoscută ($CaSO_4$-saturată, KCl 0,1n sau 0,01n). Aparatul utilizat pentru determinarea conductivității soluțiilor este conductometrul, iar, în cazul cînd se determină rezistivitatea, se folosește puntea Wheastone sau aparatul Pleisner.

Mărimea inversă rezistenței unei soluții poartă denumirea de conductanță C:

$$C = 1/R = (1/\rho) \cdot S/l = \lambda S/l, \ [\Omega^{-1}].$$

Spre deosebire de conductorii electronici, conductivitatea conductorilor ionici variază și cu concentrația soluției. Pentru a se putea compara conductivitatea a doi electroliți, s-a admis să se compare între ele soluții care au dizolvat un echivalent-g (un val) de electrolit în același volum de solvent. In acest caz, conductivitatea se numește echivalentă și se notează cu λ_v.

Conductivitatea echivalentă reprezintă puterea conductoare a tuturor purtătorilor de sarcină (ionii) activi rezultați la dizolvarea unui echivalent-g de electrolit în $V_S cm^3$ soluție, sub un gradient de potențial de 1V/cm.

Deoarece puterea conductoare a unui cm^3 soluţie sub un gradient de potenţial de 1V/cm, se exprimă prin conductivitatea λ, conductivitatea echivalentă a celor V_S cm^3 soluţie va fi:

$$\lambda_v = \lambda . v_S .$$

Prin urmare, conductivitatea echivalentă este egală cu produsul dintre conductivitate şi diluţie (numărul de cm^3 care conţine un val de solut). Deoarece diluţia este inversul concentraţiei, avem:

$$\lambda_v = \lambda / c .$$

Conductivitatea echivalentă λ_v, scade cu creşterea concentraţiei soluţiei şi creşte cu diluţia (figura), pe cînd conductivitatea soluţiilor creşte cu creşterea concentraţiei (figura).

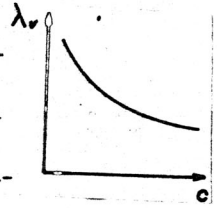


Fig.88. Variaţia conductivităţii echivalente cu concentraţia.

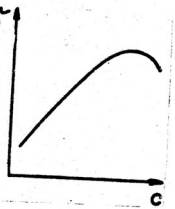


Fig.89. Variaţia conductivităţii soluţiilor cu concentraţia

Creşterea are loc numai pînă la o anumită valoare, după care scade. Această scădere este pusă pe seama proceselor de imobilizare a ionilor, în cazul electroliţilor slabi, respectiv din cauza creşterii forţelor de interacţiunii dintre ioni, în cazul electroliţilor tari.

4.4.2.4.1. Soluţii de electroliţi slabi

Conductivitatea unui electrolit este dată de relaţia:

$$\lambda = \frac{\alpha}{V_S}(u_c + u_a), = \alpha c (u_c + u_a),$$

deci, conductivitatea depinde de gradul de disociere α, de diluţie V_S, respectiv de concentraţia c, a soluţiei şi de suma mobilităţilor purtătorilor de sarcini (anionii şi cationii), u_c şi u_a. Conform teoriei Arrhenius, mobilitatea unui ion la o temperatură dată este o mărime constantă, independentă de diluţie. Conductivitatea la o temperatură dată depinde deci numai de gradul de disociere şi de diluţie. De obicei, în cursul diluării

soluţiilor foarte concentrate, conductivitatea creşte la început şi apoi scade. Ecuaţia de mai sus este valabilă numai în cazul electroliţilor slabi, cînd forţele de atracţie dintre ionii este foarte slabă sau nu se manifestă practic de loc. In acest caz, datorită gradului de disociere mic, concentraţia în purtători de sarcină este mică, iar distanţele dintre ei sînt mari. Acţiunea reciprocă a sarcinilor electrice este prin urmare redusă, iar ipoteza lui Arrhenius este aproximativ verificată.

Deoarece pentru determinarea conductivităţii trebuie să se cunoască suma mobilităţilor celor doi ioni, se introduce coeficientul de mobilitate x, care reprezintă raportul între suma mobilităţilor ionilor la diluţia dată şi suma mobilităţilor lor la diluţie infinită:

$$x = \frac{u_c + u_a}{u_c + u_a} .$$

In cazul electroliţilor slabi $x = 1$. Conductivitatea echivalentă va depinde numai de gradul de disociere al electrolitului. Deci, conductivitatea echivalentă limită (la diluţie infinită) este egală cu suma mobilităţilor ionilor din soluţie:

$$\lambda^{\circ}_v = u_c + u_a \quad \text{(legea lui Kohlrausch)}$$

Pentru soluţii de electroliţi slabi, conductivitatea echivalentă atinge valoarea limită la diluţii foarte mari şi de aceea nu poate fi determinată direct; poate fi calculată din legea lui Kohlrausch sau indirect din numerele de transport ale ionilor.

Pentru majoritatea electroliţilor în soluţii diluate s-a stabilit următoarea relaţie simplă între conductivitatea echivalentă, conductivitatea echivalentă limită şi concentraţie:

$$\lambda_v = \lambda^{\circ}_v - a\sqrt{c},$$

în care a este un coeficient constant, iar c - concentraţia electrolitului, exprimată, de exemplu, în ioni-gram la cm^3 soluţie.

Cunoscînd cele două conductivităţi echivalente, la concentraţia c şi la diluţie infinită, se poate deduce valoarea aproximativă a constantei de disociere a electrolitului:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda^{\circ}_v} .$$

respectiv a constantei de echilibru pentru soluţiile de electroliţi slabi diluate (legea diluţiei a lui Ostwald):

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

Trebuie să se sublinieze că legea diluției lui Ostwald se limitează la soluții diluate de electroliți slabi. In soluții concentrate ionii se comportă ca și cum ar fi în concentrație mai mică decît în realitate. In acest sens, introducerea activităților în locul concentrațiilor în expresia constantei de echilibru dă valorii K caracter de constantă termodinamică.

4.4.2.4.2. Soluții de electroliți tari

Teoria disociației electrolitice a lui Arrhenius se aplică la electroliți slabi, nefiind aplicabilă în cazul electroliților tari. Constanta de disociere, calculată din ecuația lui Ostwald, în cazul electroliților tari este dependentă de concentrație. Se știe, de asemenea, că electroliții tari sînt practic complet disociați în soluție, avînd activitatea egală cu unu independent de diluția soluției. Creșterea conductivității echivalente a electroliților tari cu creșterea diluției, nu este deci provocată de graduld de disociere, care este egală cu unitatea, ci de acțiunea electrostatică dintre ioni.

In cazul electroliților slabi raportul

$$\alpha = \lambda / \lambda_0$$

determină gradul de disociere al electrolitului. Pe cînd, în cazul electroliților tari gradul de disociere este dat de coeficientul de conductivitate, adică mărimea ce caracterizează micșorarea sumei mobilităților ionice în urma acțiunii electrostatice reciproce a sarcinilor lor.

In urma calculelor lui Debye și Hückel și apoi ale lui Onsager s-a obținut pentru coeficientul a următcarea relație:

$$a = \frac{9,838 \times 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \omega_1 \lambda_0 + \frac{28,95}{(\varepsilon T)^{1/2} \eta} \omega_2$$

în care ε este constanta dielectrică a solvenzului, T - temperatura absolută, η - viscozitatea solventului, iar ω_1 și ω_2 - doi coeficienți care depind de valența ionilor din soluție. Primul termen caracterizează forța electroforetică, iar al doilea forța de relaxare. Valoarea λ_0 se determină experimental. In graficele din figurile și se prezintă relația dintre λ și $C^{1/2}$ la 25°C pentru soluții apoase foarte diluate de HCl, KCl și NaCl.

Relaţia liniară dintre λ şi $C^{1/2}$ confirmă valabilitatea teoriei lui Debye-Hückel.

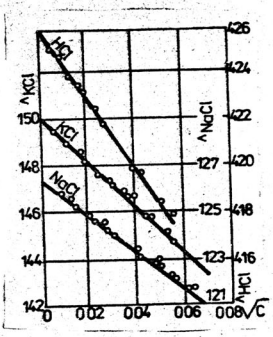


Fig.9o. Conductivitatea echivalentă a soluţiilor foarte diluate de HCl, KCl şi NaCl.

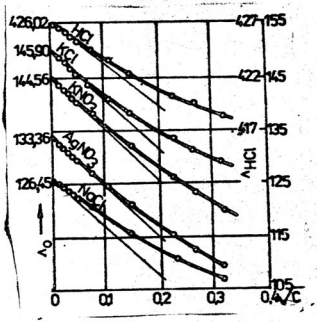


Fig.91. Conductivitatea echivalentă a unor soluţii diluate de electroliţi.

4.5. Lucrări practice de laborator privind sistemele disperse moleculare.

4.5.1. LUCRAREA Nr. 12

Determinarea solubilităţii şi a curbei de solubilitate

a) Partea teoretică. Cantitatea de substanţă care se poate dizolva într-100 g solvent la o temperatură bine determinată se numeşte coeficient de solubilitate, respectiv solubilitatea la temperatura dată. Pentru a realiza o soluţie saturată, cantitatea de substanţă dizolvată în condiţii date trebuie să fie egală cu coeficientul de solubilitate. In caz contrar, s-a obţinut o soluţie diluată sau o soluţie suprasaturată.

b) Tema Determinarea solubilităţii şi a curbei de solubilitate a azotatului de potasiu.

c) Materiale şi aparate. Eprubetă de 60 cm^3, dop cu două perforaţii

termometru, agitator de sîrmă inox, pipetă de 10 cm^3, biuretă, trepied cu sită de azbest, pahar Berzelius de 250 cm^3, bec de gaz, balanţă farmaceutică, azotat de potasiu p.a.

d) Descrierea instalaţiei Pe trepiede se aşează paharul Berzelius umplut 2/3 cu apă pentru termostatare, în care se imersează în poziţie verticală eprubeta prinsă de stativ cu o clemă. Prin unul din perforaţiile dopului se fixează termometrul, iar prin cealaltă sîrma care joacă rol de agitator (Figura).

e) Procedeu experimental.

Se cîntăreşte 12 g azotat de potasiu într-o eprubetă de 60 cm^3, la care se adaugă, cu ajutorul unei pipete, 10 cm^3 apă distilată. Se astupă eprubeta cu dopul în care este fixat termometru şi tija agitator. Eprubeta astfel preparată se introduce în paharul cu apă pentru termostatare la o anumită temperatură. In acest sens, paharul se încălzeşte pe o sită de azbest cu ajutorul unui bec de gaz. Se continuă încălzirea pînă la dizolvarea completă, sub agitare continuă. După ce toată cantitatea de KNO_3 s-a dizolvat, se va scoate eprubeta din pahar şi se lasă să se răcească încet, agitînd din cînd în cînd. In momentul în care se observă apariţia primelor cristale de KNO_3 se citeşte temperatura indicată de termometru şi se notează în coloana 3 a tabelului de mai jos.

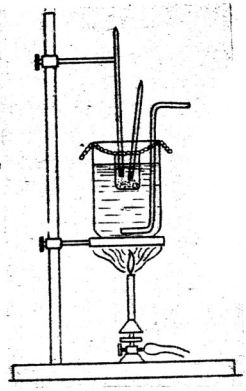


Fig.92. Instalaţie pentru determinarea solubilităţii la o anumită temperatură

Masa KNO_3 (g)	Masa H_2O (g)	Temperatura de cristalizare (^oC)	Solubilitatea (g/cm^3 H_2O)
12	10		

Se demontează dopul eprubetei şi se adaugă exact 5 cm^3 apă distilată. Dacă apa adăugată produce recristalizare prin răcire, se va

încălzi eprubeta în vasul de termostatre pînă la dizolvarea cristalelor formate, apoi se procedează din nou ca mai sus. Se scoate eprubeta din stativ şi se răceşte cu agitare intermitentă pînă la apariţia cristalitelor de KNO_3, cînd se citeşte temperatura. Datele se vor nota în tabelul de mai sus. Fiecare determinare se va repreta de trei ori (încălzire pînă la dizolvare completă şi răcire pînă la temperatura cînd apar primele cristalite în soluţie).

In mod asemănător se procedează cu o nouă cantitate de apă (5 cm^3).

Din datele notate în tabel se calculează solubilitatea corespunzătoare fiecărei temperaturi cu ajutorul relaţiei:

$$S_{T^oC} = \frac{\text{masa solut x 100}}{\text{masa solvent}}$$

şi se notează rezultatele în coloana a patraa a tabelului.

Utilizînd un grafic asemănător celui prezentat în figura de mai jos se va trasa curba solubilităţii KNO_3 în funcţie de temperatură. In acest scop se va utiliza hîrtie milimetrică.

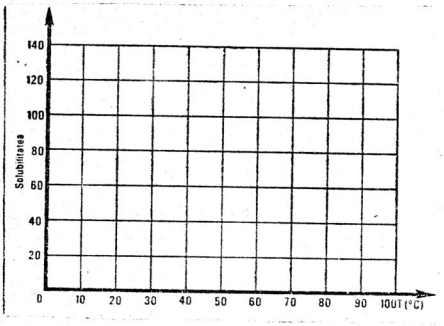


Fig.93. Graficul pentru trasarea curbei de solubilitate în funcţie de temperatură.

Folosind graficul obţinut se va determina solubilitatea KNO_3 la 50^oC şi 60^oC.

f) Rezultate şi discuţii. Se vor compara rezultatele între grupele de lucru. De asemenea, se poate compara curba solubilităţii KNO_3 în apă cu a Na_2SO_4 sau a KNO_3 în alcool etilic.

g) Concluzii asupra metodei cît şi asupra datelor comparativ cu solubilităţile cunoscute din tabele.

4.5.2. LUCRAREA Nr. 13

Determinarea apei de cristalizare

a) Partea experimentală. Apa dintr-un compus anorganic este com-

rită ca apă de umiditate şi apa de constituţie. Apa de umiditate cuprinde apa de umectare şi apa higroscopică, iar apa de constituţie cuprinde apa de cristalizare, apa de coordinaţie şi apa provenită din grupări -OH amfotere sau bazice şi grupări $-O^-H^+$ acide. Cele cinci grupe de apă se elimină prin procese termice în regim static sau dinamic în domenii de temperatură diferite. In multe cazuri aceste domenii interferă (se suprapun). In cazul cristalohidraţilor, după o uscare prealabilă la 60 - 80°C timp de 4 - 6 ore sau la 105°C timp 1÷2 ore în strat subţire, cînd se elimină apa de umectare sau higroscopică, probele se încălzesc la temperaturi de peste 120°C , dar fără a depăşi 200 - 250°C.

b) Tema: Determinarea apei de cristalizare din sulfatul de cupru

c) Materiale şi aparate. Se utilizează o etuvă cu termostatare, balanţa analitică, fiolă de cîntărire şi o sticlă de ceas.

d) Procedeu experimental Problema se reduce la determinarea numărului de molecule de apă din sulfatul de cupru cristalizat(piatra vînătă). In acest scop, se ia o probă exact cîntărită de piatră vînătă, care se supune încălzirii pînă la anhidrizarea completă. Din diferenţa în greutate, se calculează greutatea apei eliminate din care apoi se determină numărul de molecule de apă ce corespund unui mol de sulfat de cupru:

$$n = 80 m_{cristal} / 9 m_{anh.}$$

unde $m_{cristal.}$ reprezintă masa probei de piatră vînătă, iar $m_{anh.}$ - masa probei după anhidrizare.

Sticla de ceas (sau o capsulă de porţelan) curată se cîntăreşte cu o precizie de 0,01 g. Apoi se cîntăreşte pe ea aproximativ 1 - 1,2 g piatră vînătă ($m_{cristal.}$) fin mojarată şi dispersată în strat subţire. Se introduce proba pe sticla de ceas în etuvă unde se încălzeşte la temperatura de 170 - 190°C timp de 60 - 150 min. Nu se va depăşi temperatura de 225°C, deoarece la această temperatură se produce reacţia de formare a sării bazice(de culoare cenuşie):

$$2CuSO_4 \cdot nH_2O \xrightarrow{} Cu_2(OH)_2SO_4 + SO_3 + (n-1)H_2O.$$

La temperatura de pînă la 190°C, apa se elimină cu viteză constantă, cînd piatra vînătă devine incoloră - albă. Cînd toată proba a devenit albă se scoate din etuvă şi se introduce în exicator unde se lasă să se răcească , de unde apoi se cîntăreşte ($m_{anh.}$). Pentru efectuarea unei determinări cît mai exacte, după cîntărire se supune proba la o nouă încălzire în etuvă la 180 - 190°C timp de 30 min, apoi se cîntăreşte din nou. Procesul de repetă din nou pînă la masă finală constantă ($m_{anh.}$). Datele experienţei se notează în următorul

tabel:

masa capsulei (g)	masa probei (g)	timpul de încălzire (min)	Temperatura de încălzire (°C)	masa probei anh. (g)	n	$\bar{n}$

e) Rezultate şi discuţii. Se va comenta exactitatea experimentului şi alte observaţii asupra proceselor de anhidrizare.

f) Concluzii

4.5.3. LUCRAREA Nr. 14

Determinarea conductivităţii unor soluţii de electroliţi

a) Partea teoretică. Conducatanţa calculată din ecuaţia:

$$C = \frac{a}{R(1000 - a)}$$

nu este, evident, o mărime constantă, caracteristică pentru o soluţie dată, deoarece ea depinde nu numai de natura solventului, ci şi de secţiunea şi de distanţa reciprocă a electrozilor din celula de măsurare. Din această cauză trebuie cunoscută mai întîi constanta celulei de conductivitate.

Conductivitatea este în schimb o mărime caracteristică pentru o soluţia unui electrolit.

b) Tema: Conductivitatea soluţiilor apoase de KCl şi CH_3COOH.

c) Materiale şi aparate Se folosesc 5 soluţii de KCl şi CH_3COOH cu concentraţiile cuprinse între 0,5 şi 0,001 N. Pentru prepararea lor se utilizează 5 balonaşe de 50 ml, 5 pahare Berzelius de 50 - 100 ml o pipetă de 10 ml, o pipetă de 5 ml, un stropitor cu apă bidistilată şi conductometru de laborator sau un dispozitiv pentru măsurarea conductivităţii.

In cazul în care se utilizează un dispozitiv de măsurare care foloseşte o punte Wheststone modificată (figura 95) metoda se numeşte Kohlrausch.

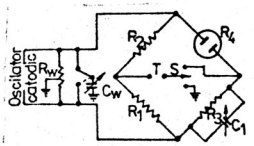
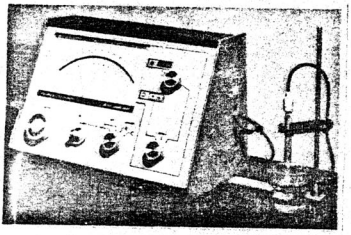


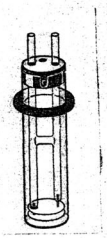
Fig.95. Puntea Wheststone utilizată în metoda Kohlrausch.

Atît în cazul metodei Kohlrausch, cît şi în cazul utilizării unui conductometru, mai întîi se va determina constanta celulei.

d) Descrierea aparatului. In fig.96 se prezintă un conductometru de laborator (a) împreună cu celula conductometrică respectivă (b). Aparatul furnizează celulei conductometrice curent alternativ de frecvenţă medie (1.000 Hz), perfect simetric, pentru a evita procesele de descărcare (descompunere) a soluţiei de studiat prin electroliză, cît şi pentru a diminua efectele polarizării.



a.



b.

Fig. 96. Conductometru de laborator (a) şi celula conductometrică (b)

Pe scala aparatului se indică inversa rezistivităţii soluţiei.

Celula conductometrică are în interior doi electrozi din platină platinată, în poziţie fixă pentru a nu schimba constanta aparatului (1/S).

e) Procedeu experimental

Din soluţia 0,5N se scot cu ajutorul unei pipete de 10 ml şi se introduc într-un balonaş cotat de 50ml. Se completează cu apă bidistilată pînă la semn; se realizează astfel o soluţie 0,1N. Se trece să soluţia în paharul Berzelius în care se va efectua determinarea conductometrică, iar după determinarea conductivităţii, din această soluţie se vor scoate 5 ml în balonul cotat de 50ml, aducîndu-se la semn, rezultînd o diluţie de 0,01N. Apoi , în mod asemănător se va prepara a patra soluţie (0,001N) şi a cincea soluţie (0,0001N).

Acelaşi procedeu se va aplica atît în prepararea soluţiilor de KCl cît şi de CH_3COOH.

Se conectează aparatul la reţea (220V), se face legătura bornei de pământare cu priza de pământ (corespunzătoare) şi apoi se pune în funcţiune aparatul prin acţionarea butonului întrerupător din dreapta. Punerea în funcţiune este indicată de aprinderea becului roşu din dreapta sus. Se reglează acul indicator pe zero. Se introduce în paharul Berzelius (pînă la semnul indicat) soluţia de studiat. Se imersează sonda (celula) în soluţie ca în figura , în aşa fel ca electrozii să fie complet acoperiţi cu soluţie.

Determinarea se face în două etape; în primul rînd se alege domeniul de scală (de la 0,1 μS pînă la 10^4 μS) corespunzător conductibilităţii soluţiei luate în lucru şi după aceea se determină cu precizie conductivitatea.

După ce s-a determinat domeniul de scală, se aduce din nou acul indicator pe zero, cînd sonda scoasă din soluţie. Se imersează sonda în soluţie şi se citeşte gradaţia corespunzătoare din cadran. Se fac două citiri , deplasînd de fiecare dată acul indicator la zero şi rglarea lui "grosieră" şi "fină".

Conductibilitatea specifică a soluţiei cercetate se calculează după relaţia:

$$\lambda = AxBx0,2746x10^{-6}(ohm^{-1}cm^{-1})$$

unde: A - gradaţia citită pe cadranul central,

B - scala indicată de comutatorul de scală,

0,2746 - constanta celulei (cm^{-1}).

Se înmulţeşte cu 10^{-6} pentru transformarea din μS în $ohm^{-1}cm^{-1}$.

După fiecare determinare celula se clăteşte de două trei ori cu apă bidistilată prin stropire sau imersie.

f) Rezultate şi discuţii

Datele experimentale se trec în tabelul următor, calculîndu-se şi celelalte valori cerute:

Soluţia	Concentraţia soluţiei (N)	λ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	$\Lambda=\frac{1000}{c}\lambda$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	$fc = \Lambda/\Lambda_\infty$	α	$K_i=\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

Apoi se vor reprezenta grafic depedenţa de concetraţie a următoarelor funcţii: / = f(C), / = f(C), fc = f(C), x = f(C) şi k_i = f(C) şi se vor interpreta rezultatele.

Capitolul V

STUDIUL REACTIILOR CHIMICE

Reacţiile chimice reprezintă problema fundamentală a chimiei deoarece prin ele se realizează interconversia milioanelor de compuşi anorganici şi organici, conducînd la noi materiale de importanţă tehnică. Numărul de reacţii la care participă compuşii clasici - anorganici şi organici - este cu mult mai mare decît numărul lor. In fiecare zi, la nivelul anului 1988, sînt sintetizate în medie (pe pămînt) cca. 12 noi produse stabile, din care aproximativ 6 au implicaţii tehnice imediate.

O reacţie chimică la nivel molecular, reprezintă procesul prin care diverse specii, în urma ciocnirilor dintre ele produc ruperea unora sau mai multor legături chimice cu formarea de legături noi. Există şi reacţii care se produc prin scindarea unei singure molecule în urma absorbţiei unei energii radiante. Dar, în general o reacţie chimică are loc în urma ciocnirii a două molecule A şi B:

$$A + B = \text{produşi}$$

Atacul iniţial al unei molecule porneşte, de obicei, de la un centru de sarcini pozitive dintr-o moleculă, care realizează o atracţie asupra unui centru de sarcini negative dintr-o altă moleculă. Aceste două molecule reprezintă reactanţii, care formează pentru reacţia în cauză materiile prime. In urma deplasărilor electronice, ionice sau radicalice ulterioare, cu formarea de noi legături apar produşii de reacţie. Pe parcursul unei reacţii chimice pot apare şi alte substanţe, de cele mai multe ori instabile, care reprezintă intermediarii de reacţie.

In studiul unei reacţii chimice este important de cunoscut:

1. Dacă din punct de vedere energetic, reacţia poate avea loc sau nu. Acest aspect face obiectul termodinamicii chimice.

2. Viteza reacţiei chimice.

3. Succesiunea şi desfăşurarea în timp a proceselor intime care au loc la modificarea structurii prin reacţii chimice.

Desfăşurarea detaliată a unei reacţii globale, secvenţionarea etapelor, începînd cu deplasările electronice, scindările homo- sau heterolitice a legăturilor şi formarea de noi legături, respectiv desfăşurarea în timp a lor reprezintă mecanismul de reacţie.

Cu aspectele (2) şi (3), precum şi cu influenţa diferiţilor parametri asupra vitezei de reacţie se ocupă cinetica chimică.

Stabilirea condiţiilor termodinamice şi cinetice în desfăşurarea unei reacţii chimice face obiectul chimiei fizice.

5.1. Tipuri de reacţii chimice

Studiul reacţiilor chimice trebuie condus în aşa fel încît să permită nu numai analogii şi deosebiri cu ajutorul cărora să putem analiza reacţii cunoscute, dar să dea posibilitatea de a prevedea comportarea unor sisteme de reacţie, să prezică reactivitatea acestora.

Privite din acest punct de vedere, criteriile de clasificare ale reacţiilor chimice nu ar trebui să fie numai formale, cum sînt clasificările după materiile prime sau după produşii de reacţie.

Din considerente didactice, o primă clasificare a reacţiilor chimice se face pe baza criteriului echilibrului chimic.

In acest sens, echilibrele chimice pot fi considerate ca reacţii de transfer a unei carticule caracteristice $\mathcal{T}$ de la un donor D (care devine acceptor conjugat) la un acceptor A (care devine donor conjugat), sau ca o producere simultană de reacţii analoage (echilibre competitive):

$$\text{Donor} \rightleftharpoons \text{Acceptor} + \mathcal{T}$$

Dacă particula $\mathcal{T}$ este proton, echilibrul este cu schimb de protoni - reacţii acid-bază, ca de exemplu reacţiile de: ionizare, neutralizare, hidroliză, precipitare, dublu-schimb, cu eliminare de gaz sau cu deplasare etc.

In cazul cînd particula este electronul, avem de a face cu un echilibru cu schimb de electroni - reacţii de oxido-reducere aşa sînt, de exemplu, reacţiilor redox interatomice, intermoleculare, de disproporţionare sau dismutare (auto oxido-reducere) şi reacţiile redox intermoleculare (sau de descompunere).

Si în sfîrşit, atunci cînd particula $\mathcal{T}$ este un ion oarecare sau o moleculă cu caracter polar, echilibrul este un schimb de molecule şi ioni - reacţii de complexare. In acest caz avem reacţiile:

- de substituţie a unor liganzi prin alţii;

- de combinare prin interacţii între specii complexe sau printr-un atac extern cu reactivi asupra unor specii complexe, unele dintre ele decurgînd cu schimbarea stării de oxidare a ionului metalic;

- reacţii redox, în care este implicat numai ionul metalic, ca în transferul electronilor în afara sferei de coordinare, sau în care sînt implicaţi atît ionul metalic cît şi liganzii;

- reacţii de adiţie, în care unii complecşi cu puncte de coordinare vacante adiţionează molecule mici ca H_2, O_2, alchenele, alchinele şi altele;

- reacţii de racemizare;

- reacţii ale liganzilor coordinaţi.

Reacţiile de substituţie sînt probabil cele mai simple, dar şi fundamentale.

O altă clasificare a reacţiilor chimice se face după criteriul termodinamic, cînd reacţiile se împart în:

- reacţii exoterme;

- reacţii endoterme şi

- reacţii la echilibru.

O clasificare detaliată se face pe baza criteriilor cinetice. Astfel, din punct de vedere al <u>stărilor de agregare</u> a reactanţilor şi produşilor, reacţiile se clasifică în:

- reacţii în fază omogenă { - gazoasă; - lichidă; - solidă }
- reacţii eterogene { - gaz - lichid; - lichid - solid; - gaz - solid }

După <u>molecularitate</u>, reacţiile se clasifică în <u>monomoleculare</u>, dimoleculare,..., polimoleculare.

După <u>ordinul total de reacţie</u>, avem reacţii de ordinul I, II,..., şi superior.

După <u>viteza de reacţie</u>, reacţiile pot fi: spontane (explozive), rapide, lente etc.

După <u>numărul etapelor</u> în desfăşurarea reacţiilor avem:

- reacţii simple sau într-o singură etapă şi

- reacţii complexe sau în mai multe etape.

După <u>mecanismul reacţiei</u> acestea pot fi:

- de substituţie;
- de adiţie;
- de eliminare;
- de transpoziţie (sau metateză);
- de combinare (sau sinteză);
- de descompunere (sau de analiză);
- de dublu schimb,

iar după modul de acţiune al reactanţilor şi substratului se împart:

- reacţii radicalice;
- reacţii moleculare;
- reacţii ionice, respectiv:
- reacţiile electrofile
- reacţiile nucleofile.

După <u>sursa de energie</u> care provoacă reacţia, avem următoarele clase de reacţii:

- termice;
- fotochimice;
- fotogalvanice;
- electrochimice;
- radiochimice.

După <u>reversibilitatea procesului</u> reacţiile pot fi ireversibile şi reversibile sau la echilibru.

Există şi alte criterii de clasificare ale reacţiilor chimice. Astfel, după natura şi modul de acţiune al solventului: hidroliză, etanoliză, ammonoliză etc., iar după natura efectului obţinut, reacţiile pot fi:

- de precipitare;
- de condensare;
- de polimerizare;
- de culoare;
- de deplasare;
- de neutralizare;
- de dublu schimb;
- de dislocuire etc.

O altă clasificare întîlnită des este cea a reacţiilor catalitice:

- cataliză omogenă,
- cataliză eterogenă,
- cataliză enzimatică
- autocatalitice.

Progresele înregistrate în cunoaşterea structurii moleculelor au stimulat clasificări care merg mai departe de formă, înspre profunzimea fenomenelor şi clasează reacţiile, printre altele, şi după o anumită teorie a legăturii chimice. Astfel, ţinînd seama de caracteristicile orbitalelor implicaţii în reacţii, acestea pot fi clasificate în interacţii al orbitalelor moleculare de frontieră - orbitali vicinari - respectiv orbitalii HOMO şi LUMO pe baza cărora se calculează şi energiile de interacţiune. In funcţie de simetria orbitalelor de frontieră HOMO şi LUMO reacţiile pot fi: monocentrice, bi- şi respectiv policentrice.

Tot în această categorie intră şi clasificările introduse prin teoriile HSAB ale lui PEARSON care utilizează electronegativităţile orbitale sau de grup.

5.2. Mecanisme de reacţie

Multe reacţii decurg în trepte. Aceste trepte individuale sînt referite ca reacţii elementare. După cum am văzut, o descriere detaliată a acestor trepte sau etape în timp, se numeşte mecanism de reacţie.

In descrierea unui mecanism se face referiri la molecularitatea treptelor. Astfel, treptele individuale pot fi monomoleculare dacă în reacţie este implicată o singură moleculă, bimoleculare dacă în reacţie sînt implicate două molecule etc. Molecularitatea nu se confundă cu ordinul de reacţie. Ordinul se referă la exponenţii concentraţiilor din legea vitezei de reacţie care se determină experimental. In determinarea mecanismului de reacţie, respectiv în secvenţionarea pe etape a reacţiei globale se folosesc datele cinetice. Astfel mecanismul poate fi elucidat prin determinarea experimentală a legii vitezei de reacţie. Treptele din mecanismul postulat pentru o reacţie trebuie să conducă la o expresie matematică a vitezei, analogă cu cea stabilită experimental - să reprezinte o evaluare satisfăcătoare a schimbării chimice.

Pentru o reacţie:

$$aA + bB \rightleftharpoons \text{produşi}$$

se poate determina experimental o ecuaţie de viteză de forma:

$$V = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = K\left[A\right]^i\left[B\right]^j$$

în care:

V = $-dC_R/dt$ (R-reactanţi) sau dC_P/dt (P-produşi), reprezintă viteza de reacţie - modificarea concentraţiei în timp, la temperatură constantă;

K - constanta de viteză specifică reacţiei;

$[A]$, $[B]$ - concentraţiile moleculare ale reactanţilor;

i şi j - ordine parţiale de reacţie stabilite experimental în raport cu A şi respectiv cu B;

i + j - ordinul total de reacţie.

Legea vitezei de reacţie poate însă diferi de ecuaţia prezentată mai sus. La determinarea legii de viteză pentru un mecanism, se scriu ecuaţiile de viteză pentru fiecare reactant şi intermediar şi se rezolvă simultan.

Ca exemplu, se admite o reacţie de forma:

$$A + B = \text{produşi}$$

cu un mecanism ce implică ca intermediari specia AB^X, de forma:

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB^X$$

$$AB^X \xrightarrow{k_2} A + B$$

$$AB^X \xrightarrow{k_3} \text{produşi}$$

Specia AB^X, numită şi complex activat, poate reacţiona în două moduri. O cale de reacţie dă produşii iniţiali, ecuaţia caracterizată prin k_2, iar altă cale dă produşii de reacţie, reacţia caracterizată prin k_3. Fiecare treaptă are o viteză caracteristică şi o constantă de viteză specifică.

La determinarea ecuaţiei de viteză totală, în ipoteza stării staţionare, pentru produşii intermediari nestabili se pleacă de la ecuaţiile de viteză ale reacţiilor caracterizate de constantele k_1 şi k_3 şi anume:

$$\frac{d[AB^X]}{dt} = k_1[A]\cdot[B] - k_2[AB^X] - k_3[AB^X] \quad \text{cu}$$

$$\frac{d[AB^X]}{dt} = 0 \quad \text{- în ipoteza stării staţionare, de unde:}$$

$$k_1[A]\cdot[B] = k_2[AB^X] + k_3[AB^X] \quad \text{şi}$$

$$AB^X = \frac{k_1[A]\cdot[B]}{k_2 + k_3}$$

Dacă în viteza de formare a produşilor, $V = k_3[AB^X]$, se introduce valoarea lui $[AB^X]$ rezultă:

$$V = \frac{k_1 \cdot k_3 A \cdot B}{k_2 + k_3}$$

Intrucît, constantele de viteză specifice nu sînt cunoscute ecuaţia devine:

$$V = K[A].[B]$$

unde,

$$K = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$$

In această formă, este aparent că ecuaţia de viteză globală implică un mecanism după care reacţia generală se desfăşoară într-o singură treaptă.

Dacă unul dintre reactanţi, de exemplu B, este în exces concentraţia sa nu se schimbă apreciabil în cursul reacţiei şi ecuaţia de viteză devine:

$$V = K'[A]$$

ceea ce corespunde unei reacţii de ordinul I.

O astfel de situaţie se întîlneşte frecvent la ionii complecşi ai căror liganzi se substituie de solvent, ca în cazul reacţiei:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O = [Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + Cl^-$$

5.2.1. Investigaţii experimentale

Expresia legii vitezei de reacţie se determină din variaţia concentraţiei reactanţilor sau produşilor de reacţie în funcţie de timp. In acest scop, se folosesc metode de analiză cum sînt: cele statice şi instrumentale. Metodele statice cuprind tehnicile analitice convenţionale de determinare a concentraţiei şi se aplică la reacţiile cu timp de înjumătăţire mai mare de 1 min. Dintre metodele experimentale se menţionează cele spectrofotometrice. Astfel, la combinaţiile complexe cu benzi de absorbţie caracteristice, viteza de reacţie poate fi urmărită prin măsurători spectrofotometrice, ca în cazul reacţiei de mai sus, la care spectrul de absorbţie al produsului de reacţie diferă de cel al reactantului.

Conform datelor experimentale, constanta de viteză specifică variază liniar cu temperatura asemănător constantei de echili-

bru:

$$\lg K = f(1/T)$$

în care k - constanta de viteză specifică (vezi relaţia lui Arrhenius).

Există astfel o analogie formală între relaţia constantei de echilibru cu funcţiile termodinamice de stare şi constanta de viteză specifică cu energia $\Delta E^{\neq}$, entalpia $\Delta H^{\neq}$ şi entropia $\Delta S^{\neq}$ de activare, determinată de variaţia cu temperatura a constantei de viteză specifică.

Totuşi, trebuie reţinut că $\Delta E^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ şi $\Delta S^{\neq}$ nu sînt funcţii termodinamice.

5.3. REACŢII DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

Procesele de oxido-reducere reprezintă un ansamblu complex de fenomene, în majoritate, reversibile (echilibre redox), care implică reacţii între atomi, ioni sau molecule ce decurg cu transfer de electroni. Acestea sînt reprezentate prin două procese de echilibru (semireacţii):

- oxidarea care conduce la creşterea stării de oxidare a speciei electrochimic-active (SECA) care se comportă ca reducător

$$red_1 \rightleftharpoons ox_1 + ze^- \qquad (1)$$

şi respectiv,

- reducerea, care are loc cu micşorarea stării de oxidare a SECA, se comportă ca oxidant

$$Ox_2 + z\,e^- \rightleftharpoons Red_2 \qquad (2)$$

Deci, reacţiile redox implică două procese de bază, unul de oxidare, care constă în cedare de electroni şi altul de reducere cu acceptare de electroni. Aceste procese au loc concomitent, în aceeaşi fază (reacţii redox omogene) sau în faze diferite, în contact electrochimic - reacţii redox eterogene. Ele pot decurge separat în spaţiu, într-un mediu sau în medii diferite aflate în contact electrochimic (de exemplu: procesele electrodice din sursele electrochimice de curent sau de electroliză), fie în acelaşi mediu „in situu" (de exemplu reacţiile de electroneutralizare din unele sinteze anorganice sau organice în sistem omogen, procesele biologice etc.).

Asocierea dintre un reducător şi forma sa oxidantă formea-

ză un cuplu redox, care se notează

$$ox/red\,.$$

Cuplurile redox pot fi monofazice, cînd SECA nu îşi modifică faza la trecerea din forma oxidată în forma redusă sau invers, şi difazice, cînd îşi modifică faza.

Două cupluri redox, ox_1/red_1 şi ox_2/red_2, puse în contact formează un sistem de oxido-reducere (sistemul reacţiei de oxido-reducere) pentru care procesul redox global este redat prin ecuaţia:

$$red_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + red_2 \qquad (3)$$

Sensul echilibrului redox depinde de o serie de factori, cum sînt: natura şi tăria (capacitatea) reducătorului şi oxidantului, condiţiile de reacţie (concentraţia reactanţilor, pH-ul, temperatura, presiunea, etc.) şi alţii.

Evaluarea tăriei oxidanţilor şi reducătorilor prezintă două aspecte: unul calitativ şi altul cantitativ.

Evaluarea calitativă a tăriei oxidanţilor şi reducătorilor se face pe baza parametrului de electronegativitate. Aceasta, deoarece tendinţa oxidanţilor şi a reducătorilor de a accepta şi respectiv de a ceda electroni este funcţie de structura lor electronică. De exemplu, nemetalele elemente electronegative, prezintă o tendinţă mare de a accepta electroni - funcţionînd ca oxidanţi, tăria lor fiind direct proporţională cu electronegativitatea elementului. Cel mai oxidant este florul, urmat de oxigen, apoi de clor şi azot, brom, sulf, seleniu, iod, carbon, fosfor etc. In schimb, metalele, elemente electropozitive, au tendinţă de a ceda electroni funcţionînd ca reducători; caracterul lor reducător va fi cu atît mai pronunţat cu cît electronegatijitatea este mai mică. Tăria lor scade în seria (seria activităţii metalelor sau VOLTA-BEKETOV):

Li, Rb, K,...,Ba,Ca,Na,Mg,...,Al,...,Mn,...,Zn,...,Fe,...

... Sn, Pb, H, Cu, Hg,...,Pt, Au.

Pe de altă parte, se ştie că rolul de oxidantsau reducător poate fi jucat şi de compuşi ai nemetalelor şi metalelor în diferite stări de oxidare. De această dată, evaluarea calitativă a tăriei oxidanţilor şi reducătorilor, cît şi aprecierea comportării ca oxidant sau reducător a unei SECA dintr-un cuplu redox, se va face în funcţie de starea de oxidare a elementului nemetalic sau

metalic din combinaţia respectivă, care determină, de altfel şi valoarea electronegativităţii elementului respectiv.

In evaluarea cantitativă a tăriei unui oxidant sau a unui reducător, respectiv a reactivităţii lor, se folosesc o serie de parametri, cum sînt: sarcina atomică efectivă, constanta de echilibru, potenţialul de electrod, forţa electromotoare (fem), exponentul redox şi pH-ul mediului.

In acest sens, în continuare se vor prezenta pe larg aspectele fundamentale ale parametrilor structural-funcţionali care descriu cuplurile şi sistemele redox.

5.3.1. Electronegativitatea elementelor

Electronegativitatea este definită ca fiind capacitatea unui atom de a atrage electronii din legătura chimică.

Diferitele moduri de exprimare a electronegativităţii îşi au originea în luarea în considerare a unor proprietăţi fizice ce diferenţiază elementele.

Astfel, după Mulliken (1934), electronegativitatea este o mărime dată de media aritmetică a potenţialului de ionizare (I) şi a afinităţii pentru electroni (A):

$$A = \frac{1}{2}(I + A) \qquad (4)$$

Utilizarea acestei scări a electronegativităţii destul de limitată din cauza dificultăţilor ce apar în determinarea afinităţii electronice a atomilor.

Mult mai utilizată este scara lui Pauling.

L. Pauling (1932), utilizînd datele entalpiei de formare şi luînd ca diferenţă electronegativitatea hidrogenului $X_H = 2,1$ (fixat arbitrar) a calculat electronegativităţile elementelor, X_A, cu ajutorul relaţiei:

$$H_{H-A} = 23(2,1 - X_A)^2 - 55,4.n_N - 26,0.n_O \qquad (5)$$

în care: H_{H-A} - entalpia de formare a hidrurii respective, exprimată în kcal/mol, iar n_N şi n_O reprezintă numărul de atomi de azot şi respectiv numărul de atomi de oxigen din mol ...că. Valorile X_B sînt cunoscute sub denumirea de electronegativităţi termice şi formează scara Pauling a electronegativităţii (tabelul 9).

Diferenţa de electronegativitate dintre doi atomi $X_A - X_B$ reprezintă măsura deformării covalenţei sau procentul de caracter ionic al covalenţei.

Pentru valori $X_A - X_B > 1,7$, legătura este predominant ionică, iar pentru $X_A - X_B < 1,7$ - predominant covalentă.

Tabelul 9

Electronegativităţile elementelor

Sub simbol: rîndul 1: scara Allred-Rochow; rîndul 2: scara Pauling; rîndul 3: scara Mulliken.

I_A	II_A	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	VIII_B			I_B	II_B	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	VIII_A
H 2,20 2,10 -																	He
Li 0,97 1,00 0,94	Be 1,47 1,50 1,46											B 2,01 2,00 2,01	C 2,50 2,60 2,63	N 2,50 3,05 2,33	O 3,50 3,50 3,17	F 4,10 3,90 3,91	Ne
Na 1,01 0,90 0,93	Mg 1,23 1,20 1,32											Al 1,47 1,50 1,81	Si 1,74 1,90 2,44	P 2,06 2,15 1,81	S 2,44 2,60 2,41	Cl 2,83 3,15 3,00	Ar
K 0,91 0,80 0,80	Ca 1,04 1,00 -	Sc 1,20 1,30 -	Ti 1,32 1,60 -	V 1,45 - -	Cr 1,56 - -	Mn 1,60 - -	Fe 1,64 - -	Co 1,70 - -	Ni 1,75 - -	Cu 1,75 - 1,36	Zn 1,66 - 1,49	Ga 1,82 - 1,95	Ge 2,02 - 1,90	As 2,20 2,10 1,75	Se 2,48 2,55 2,23	Br 2,74 2,95 2,76	Kr
Rb 0,89 0,80 -	Sr 0,99 1,00 -	Y 1,11 1,30 -	Zr 1,22 - -	Nb 1,23 - -	Mo 1,30 - -	Tc 1,36 - -	Ru 1,42 - -	Rh 1,45 - -	Pd 1,35 - -	Ag 1,42 - 1,36	Cd 1,46 - 1,40	In 1,49 - 1,80	Sn 1,72 1,90 -	Sb 1,82 2,05 1,65	Te 2,01 2,30 2,10	I 2,21 2,65 2,56	Xe
Cs 0,86 0,70 -	Ba 0,97 0,90 -	*La 1,08 - -	Hf 1,23 - -	Ta 1,33 - -	W 1,40 - -	Re 1,46 - -	Os 1,52 - -	Ir 1,55 - -	Pt 1,44 - -	Au 1,42 - -	Hg 1,44 - -	Tl 1,44 - -	Pb 1,55 - -	Bi 1,67 - -	Po 1,76 - -	At 1,96 - -	Rn
Fr 0,86 - -	Ra 0,97 - -	**Ac 1,00 - -															

*Electronegativitatea lantanidelor variază între 1,07(Ce) şi 1,14(Lu).

**Electronegativitatea actinidelor variază între 1,11(Th) şi 1,22 (Lw).

Valorile electronegativităţii prezentate în tabel 9 se referă la stările de oxidare zero a elementelor. Electronegativitatea variază în funcţie de starea de oxidare, deci elementele pot prezenta electronegativităţi diferite. In literatură există date suplimentare pentru calcularea electronegativităţii elementelor, precum şi uneleaprecieri generale privind variaţia acesteea în funcţie de locul elementului în sistemul periodic, de numărul de coordinaţie şi de starea de oxidare sau de raza atomului.

De exemplu, Allred şi Rochow (1958), consideră electronegativitatea ca o forţă ce se manifestă de-a lungul unei covalenţe şi care este direct proporţională cu forţa F de atracţie dintre nucleu şi un electron aflat la distanţa razei covalente r:

$$F = \frac{Z_{ef} \cdot e^2}{r^2} \qquad (6)$$

unde: Z_{ef} - sarcina efectivă a nucleului, modificată prin ecranarea produsă de electronii învelişurilor interioare:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \qquad (7)$$

Valorile coeficienţilor de electronegativitate astfel definiţi, se pot exprima direct în scara Pauling pe baza relaţiei empirice:

$$X = \frac{0,359 \cdot Z_{ef}}{r^2} + 0,744 \qquad (8)$$

Valoarea lui Z_{ef} se calculează după <u>regulile lui Slater</u>.

De exemplu, pentru Pb, electronegativitatea se calculează după cum urmează:

Pb : Z = 82; r = 1,538 Å ,

$$Pb : \underbrace{1s^2/2s^2 2p^6/2p^6 3d^{10}/4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}}_{1,00}\underbrace{/5s^2 5p^6 5d^{10}}_{0,85}\underbrace{/6s^2 6p^2}_{0,35}$$

$$Z_{ef} = 82 - (60 \times 1,0) - (18 \times 0,85.(4 \times 0,35) = 82 = 76,7=5,3$$

$$X_{Pb} = 0,359 \times 5,3/(1,538)^2 + 0,744 = 1,55.$$

Valorile obţinute pentru coeficienţii de electronegativitate ai elementelor în starea de oxidare zero, sînt destul de apropiate în toate cele trei scări (tabelul 9). După cum se vede , electronegativitatea metalelor este mai mică decît doi, iar a nemetalelor mai mare decît doi.

Electronegativitatea este un parametru important a atomilor, determinînd proprietăţile chimice ale elementelor, tipul legăturilor chimice stabilite între atomi, polaritatea legăturii, distanţele interatomice şi energia de legătură.

Procentul de caracter ionic, Y, al unei covalenţe polare se poate determina în funcţie de coeficienţii de electronegativitate prin relaţia lui I.Pauling.

$$Y = 16(X_A - X_B) + 3,5\left[X_A - X_B\right]^2 \qquad (9)$$

Valorile coeficienţilor de electronegativitate concordă bine şi cu valorile momentelor de dipol ale moleculelor heteroatomice, care în practică se determină în baza polarizării electrice a substanţelor.

5.3.2. Starea de oxidare

Convenţional, în definirea proceselor de oxido-reducere sau în stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox se utilizează noţiunea de stare de oxidare (s.o.), ca fiind numărul total de sarcini reale sau formale create pe un atom sau ion dintr-un compus chimic[x]. Pentru această noţiune se mai folosesc termenii de valenţă electrochimică, treaptă, grad sau număr de oxidare.

Starea de oxidare a unui atom sau ion se indică, în formulele chimice, deasupra simbolului elementului sau ionului respectiv, prin cifre romane precedate de (+) sau (-). Cînd starea de oxidare se identifică cu valenţa elementelor (ca în compuşii : H_2O, NH_3 etc.) şi sau sarcina ionilor sau electrovalenţa (ca în compuşii: K^+Cl^-, $Na_2^+S^{2-}$ etc.), prezentînd aceeaşi valoare numerică, s.o. se notează, de obicei, cu cifre arabe urmate de semnul (+) pentru cationi şi de (-) pentru anioni, iar în cazul cînd nu coincid se notează cu cifre romane.

In tabelul 10 se prezintă exemple de notare a stărilor de oxidare a atomilor sau ionilor din diverşi compuşi chimici.

Tabelul 10. Exemple de notare a s.o. pentru atomi şi ioni în funcţie de natura compusului din care face parte

Nr crt	Compusul	Notarea stării de oxidare a speciilor componente
1	$\overset{+I}{H_2}\overset{-II}{S}$	$H_2^{+}S^{2-}$
2	$\overset{+II}{Ca}\overset{-I}{Cl_2}$	$Ca^{2+}Cl^{-}_2$
3	$\overset{+I}{Na_3}\overset{+III}{PO_4}$	$Na_3^{+}PO_4^{3-}$
4	$\overset{-I+III}{KAl(SO_4)_2}\cdot 12H_2O$	$KAl(SO_4^{2-})_2\,12H_2O$
5	$\left[\overset{-II}{Cu}\overset{0}{(NH_3)_4}\right]\overset{II}{SO_4}$	$\left[\overset{II}{Cu}(NH_3)_4\right]^{2+}SO_4^{2-}$
6	$\left[\overset{+III}{Co}\overset{0}{(NH_3)_6}\right]\left[\overset{+III}{Cr}\overset{-I}{(CN)_6}\right]$	$\left[\overset{III}{Co}(NH_3)_6\right]^{3+}\left[\overset{III}{Cr}(CN)_6^{-}\right]^{3-}$
7	$\overset{+II}{Ba}\overset{VII}{Mn}\overset{-II}{O_4}$	$Ba^{2+}\overset{VII}{Mn}O_4^{2-}$

x) Pauling defineşte s.o. a unui atom dintr-o moleculă ca fiind numărul de sarcini reale sau formale create pe acel atom după repartizarea electronilor implicaţi în legăturile chimice, în funcţie de valorile electronegativităţii atomilor componenţi.

Cînd se fac referiri la un singur atom dintr-un compus, starea sa de oxidare se notează, între paranteze, cu cifre romane imediat după simbolul său. De exemplu, cînd ne referim la elementul crom din diverşi compuşi, cum sînt: Cr_2O_3, CrN, $CrCl_3.6H_2O$, $Fe[Cr(CN)_6]$, $NH_4Cr(SO_4)_2.12\ H_2O$ etc., se notează prin Cr(III), iar din CrO_3, CrO_2Cl_2, Na_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, etc., prin Cr(VI).

După cum se ştie, nemetalele şi unele metale tranziţionale prezintă mai multe stări de oxidare.

Starea de oxidare a unui element sau ion dintr-un compus chimic se calculează pe baza formulei moleculare (metoda algebrică) sau, mai precis, pe baza formulei structurale (metoda structurală) a compusului respectiv.

5.3.1. Calculul s.o. pe baza formulei moleculare

Această metodă, cunoscută ca metoda algebrică, ţine cont de următoarele reguli:

(a.) Molecula unui compus chimic este neutră din punct de vedere electric.

(b.) Starea de oxidare a unui element dintr-un compus chimic se determină în funcţie de electronegativitatea atomilor vecini, din prima sferă chimică sau de coordinare; elementele mai electronegative au s.o. negativă, iar cele electropozitive - s.o. pozitivă.

(c.) Pentru substanţele elementare în stare fundamentală s.o. este zero. De exemplu: K^0, Fe^0, H_2^0, X_2^0(halogenii), $P_{4(s)}^0$, $P_{2(g)}^0$, $S_{8(s)}^0$, $S_{2(g)}^0$, O_2^0, O_3^0 etc.

De această regulă se ţine seama şi în cazul compuşilor chimici care conţin legături între atomi de acelaşi fel; s.o. a elementelor respective în raport cu această legătură este zero.

(d.) In cazul ionilor mono- sau polianionilor dintr-un compus ionic, s.o. este egală cu sarcina ionului sau electrovalenţa. De exemplu: Na^+, Al^{3+}, PO_3^{3-}, ClO_4^-, Br^-, Te^{2-} etc.

(e.) Valoarea maximă a s.o. (pozitive) pe care o poate avea un element într-un compus chimic este egală cu numărul grupei sale din sistemul periodic, iar valoarea minimă este zero pentru metale[x)] şi opt minus numărul grupei din care face parte, cu semn negativ, pentru nemetale.

---

x) Pentru metale din grupele principale stabilitatea s.o. maxime creşte în grupă de jos în sus, iar pentru cele din grupele secundare - de sus în jos.

De exemplu, manganul (tabelul 4) prezintă toate stările de la zero la +VII, clorul (la fel bromul şi iodul) de la -I la +VII, sulful (sau seleniul şi telurul) de la -II la +VI, azotul (sau fosforul şi arseniul) de la -III la +V, iar carbonul (sau siliciul şi germaniul) de la -IV la +IV (tabelele

(f) Hidrogenul prezintă trei stări de oxidare:
- -I, în hidruri metalice (LiH, CaH_2 etc.);
- 0, în stare moleculară (H_2);
- +I, în celelalte combinaţii covalente (HX, H_2O, NH_3, CH_4, H_3PO_4, R-OH, R-SH, R-NH_2 etc.).

(g) Florul, cel mai electronegativ element, în afară de s.o. zero, corespunzătoare moleculei de F_2, prezintă numai s.o. -I (HF şi F^-).

(h) Oxigenul prezintă următoarele stări de oxidare:
- -II în majoritatea compuşilor: oxizi, oxoacizi, oxosăruri, baze, alcooli, eteri, esteri etc.;
- -I în compuşii peroxidici (peroxizi, peracizi, peroxosăruri etc.) anionul O_2^{2-} - ambii atomi de oxigen în SO -I şi în superoxizi (KO_2, KO_3 etc.) care conţin anionii O_2^- şi O_3^- cu un singur atom de oxigen în s.o. -I, restul având s.o. zero;
- 0 în O_2 şi O_3;
- +I şi +II în compuşi cu florul: O_2F_2 şi OF_2.

(i) In calcularea s.o. a unui element dintr-un compus chimic se ţine cont de stările de oxidare (cunoscute) a celorlalte elemente din compoziţia sa şi de considerentul că suma algebrică a s.o. dintr-o moleculă neutră sau ion (complex) este întotdeauna egală cu zero, respectiv cu sarcina ($\pm Z$) ionului:

- pentru o moleculă neutră,

$$\sum_{i=1}^{n} (S.O.)_i = 0, \text{ iar} \qquad (10)$$

- pentru un ion,

$$\sum_{i=1}^{n} (S.O.)_i = \pm Z \qquad (11)$$

De exemplu, starea de oxidare a borului în $Na_2B_4O_7 \cdot 12H_2O$ (borax) se calculează utilizînd s.o. a celorlalte elemente din compus (fără apa de cristalizare) cu ajutorul ecuaţiei algebrice:

$$\underbrace{2(+I)}_{Na} + \underbrace{4(x)}_{B} + \underbrace{7(-II)}_{O} = 0$$

cînd se obţine s.o. a borului, x = +III. La fel, pentru anionul $S_2O_6^{2-}$ (ditionat), conform ecuaţiei:

$$2(x) + 6(-II) = -II,$$

se obţine pentru sulf s.o. x = +V, iar în cazul cationului VO_2^+ (vanadil) din ecuaţia:

$$1(x) + 2(-II) = +I$$

se obţine pentru vanadiu s.o.x = +V.

(j.) Pentru stările de oxidare pozitive la notarea prin cifră romană se poate renunţa la semnul (+).

Metoda algebrică nu se poate aplica în cazul superoxizilor, a compuşilor de tip polianioni cu legături peroxidice (peroxoacizi, peroxosăruri etc.) sau tionice (tiosulfat, tetrationat etc.). Pentru aceşti compuşi se apelează la formula structurală.

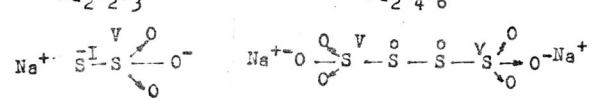
5.3.3. Calculul s.o. pe baza formulei structurale

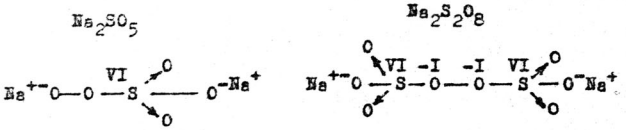
In acest caz, pentru determinarea s.o. a unui element dintr-un compus chimic, se stabileşte mai întîi formula structurală. Apoi, din legăturile ionice, covalente şi dative, formate de atomul elementului respectiv cu vecinii săi de natură diferită, se calculează starea de oxidare. Ea fiind egală cu numărul total de electroni folosiţi de acest atom în legăturile chimice. Pentru aceasta se consideră un electron pentru o legătură ionică sau covalentă şi doi electroni pentru o legătură dativă. Pentru o legătură covalentă formată cu un atom de acelaşi fel, electronul nu se numără, s.o. a elementului respectiv faţă de această legătură fiind zero (vezi 5.3.1.-c).

Semnul (+) sau (-) al stării de oxidare se stabileşte funcţie de diferenţa de electronegativitate faţă de atomii vecini.

Vom exemplifica prin compuşii cu structură peroxidică şi tionică:

$Na_2S_2O_3$ $\qquad$ $Na_2S_4O_6$





In mod asemănător, se va stabili s.o. a unui element din structura unei grupe funcţionale sau a unui radical legat covalent de restul moleculei printr-un atom de acelaşi tip. Ca exemplu, avem radicalii şi gruparile funcţionale legate de catenele atomilor de carbon, siliciu, germaniu sau azot (tabelele 14.) din structura hidrocarburilor, silanilor, germanilor etc.

Tabelul 11. Specii ionice şi moleculare cu Mn în diverse s.o.

S.O	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
Specii ionice sau moleculare	Mn sub forma de metal si aliaje	Mn_2O suboxid instabil	MnO Mn^{2+} sau Mn(II)*	Mn_2O_3 MnO(OH) Mn^{3+} sau Mn(III)*	MnO_2 MnO^{2-} Mn^{4+} sau Mn(IV)*	$Mn_2O_5^{**}$ MnO_4^{3-} MnO_3^-	MnO_3^{**} MnO_4^{2-}	$Mn_2O_7^{**}$ $HMnO_4$ MnO_4^-
Configuraţia electronică a stratului de valenţă	$3d^5 4s^2 p^0$	$3d^5 4s^1 p^0$	$3d^5 4s^0 p^0$	$3d^4 4s^0 p^0$	$3d^3 4s^0 p^0$	$3d^2 4s^0 p^0$	$3d^1 4s^0 p^0$	$3d^0 4s^0 p^0$

*)-alte combinaţii simple şi complexe solide sau lichide,
**) - combinaţii metastabile sau instabile

Tabelul 12. Specii ionice şi moleculare cu Cl în diverse stări de oxidare

S.O.	-1	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
Specii ionice sau moleculare	HCl $Cl^{(-)*}$	Cl_2	Cl_2O HClO ClO^-	ClO^{**} $Cl_2O_2^{**}$	$Cl_2O_3^{**}$ $HClO_2^{**}$ ClO_2^-	ClO_2^{**}	$Cl_2O_3^{**}$ $HClO_3$ ClO_3^-	ClO_3^{**}	Cl_2O_7 $HClO_4$ ClO_4^-

*)- alte combinaţii simple şi complexe
**)- combinaţii metastabile sau instabile

Tabelele 14 - 16. Specii ionice şi moleculare pentru sulf, azot şi carbon în diverse stări de oxidare

SO.	II	I	0	I	II	III	IV	V	VI
Specii ionice sau moleculare	H_2S ; S^{2-}	FeS_2 ; $-S^-$)*	S_8 ; S_6 ; S_4 ; S_2 ; = S)*	S_2F_2 ; $S_2O_2^{2-}$	SF_2 ; SO_2^{2-}	SX_3** ; $S_2O_4^{2-}$; $-SO_2^-$)*	SX_4** ; SO_2 ; H_2SO_3 ; HSO_3^- ; SO_3^{2-} ; $-OSO_2^-$)*	S_2O_6 ; $-SO_3^-$)*	SX_6** ; SO_3 ; H_2SO_4 ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} ; $-OSO_3^-$)*

SO.	III	II	I	0	I	II	III	IV	V
Specii ionice sau moleculare	NH_3 ; $NaNH_2$; N^{3-} ; $R-NH_2$	H_2N-NH_2 ; $(-NH_2)$	H_2N-OH ; H_2N-X	N_2	N_2O ; R-NO	NO ; N_2O_2	N_2O_3 ; HNO_2 ; NO_2^- ; $R-NO_2$	NO_2 ; N_2O_4	N_2O_5 ; HNO_3 ; NO_3^- ; NO_2^+ ; NO_2Cl

*) - structuri catenare de atomi de S şi N

**) - compoşi metastabili sau unstabili

SO	IV	III	II	I	0	I	II	III	IV
Specii ionice sau moleculare	CH_4 (sp^3) ; Al_4C_3 sau C^{4-}	metil CH_3 (sp^3)	metilen CH_2 (sp^2) sau $>CH_2$ (sp^3) ; H_3C-X** (sp^3)	metin $\equiv CH$ (sp) sau $=CH)$* (sp^2) sau $>CH)$* sp^3 ; $(\equiv C^{(-)})$* (sp) acetiluri	diamant sau C-cuaternar $>C<$)* (sp^3) grafit $-C(=O)-$ (sp^2) sau $>C-$ (sp^2) sau $\equiv C-$)* (sp)	$-CX$ (sp^3) ; $=CX$* (sp^2) ; $\equiv CX$ (sp)	CX_2 (sp^2) ; $=CX_2$ (sp^2) ; $>C=Y$ (sp^2) ; CO (sp) ; HCOOH (sp^2) ; HCOO (sp^2)	$-CX_3$ (sp^3) ; $-C(=O)-OH$ (sp^2) ; $-C(=O)-O^-$ (sp^2) ; $-C(=Y)-X$ (sp^2)	CX_4 (sp^3) ; CY_2 (sp) ; H_2CO_3 (sp^2) ; HCO_3^- (sp^2) ; CO_3^{2-} (sp^2) ; X_2CO (sp^2)

X = halogen, OH, NO, NO_2, SO_3H, SH, NH_2, NR_2 etc.

5.4. SARCINA ATOMICĂ EFECTIVĂ

Pentru speciile nestoechiometrice sau polimorfe, cu structuri tridimensionale complexe care, pe parcursul reacţiei, suferă modificări structurale (schimbarea geometriei sferei de coordinaţie a SECA), - cuplurile redox difazice, - este dificil de a determina starea de oxidare, cît şi echivalentul lor electrochimic. În acest caz, la sprecierea caracterului de oxidant sau reducător, cît şi de acid sau bază (în sens Lewis sau Brönsted) a unei specii din sistemul de reacţie se foloseşte conceptul de sarcină atomică efectivă (SAE). Aceasta alături de exponentul redox şi pH-ul mediului de reacţie permite determinarea naturii produşilor şi caracterizarea căilor de reacţie, precum şi stabilirea condiţiilor optime pentru realizarea experimentală a reacţiilor respective. În plus, ţinînd cont de potenţialul de electrod şi de influenţa factorilor electrostatici, sterici şi orbitali, SAE permite deducerea unor relaţii calitative şi cantitative dintre proprietăţile fizico-structurale şi reactivitatea speciilor electrochimic active, cît şi întocmirea continuă a unor scheme de reacţie şi stabilirea mecanismului reacţiei respective.

Pentru determinarea SAE se recurge la date termochimice, electrice, spectrale etc., iar pe cale teoretică, la teoria orbitalelor moleculare (TOM), utilizînd conceptul de electronegativitate atomică sau de grup, corelată cu numărul de coordinare şi tipul de hibridizare a atomului respectiv.

SAE permite, de asemenea, determinarea unor mărimi, cum sînt: momentul de dipol, energie de legături, intensitatea unor interacţiuni secundare din sfera a doua chimică etc.

Pentru calculul SAE, Z_{ef}, de pe un atom, chimia cuantică demonstrează în cadrul metodei OM o serie de relaţii ce corelează pe Z_{ef} cu densitatea de sarcină din fiecare orbitală şi cu coeficienţii care intervin în explicitarea funcţiilor de undă. Pentru cationii şi anionii complecşi (din clasa combinaţiilor simple, duble, combinaţiilor coordinative sau izo- şi heteropolianionilor), o astfel de cale este destul de dificil de abordat; de obicei se folosesc metodele de calcul semiempirice. De asemenea, se indică metode de evaluare a SAE deduse pe baza electronegativităţii sau a raportului de stabilizare atomică a elementelor care formează o legătură chimică.

Astfel, Siegbahn defineşte sarcina Z_A a unui atom A din structura unei molecule M, conform ecuaţiei

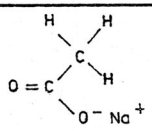
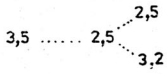
$$Z_A = Z'_A + \sum_{i=1}^{n} Y_i \qquad (12)$$

în care Z'_A - reprezintă sarcina formală a atomului A, adică sarcina pe care ar avea-o atomul A dacă toţi electronii implicaţi în legăturile acestuia s-ar repartiza în mod egal între atomii participanţi la legătură. Caracterul ionic Y_i al legăturilor dintre atomul A şi atomii vecini este definit de Pauling, prin relaţia

$$Y_i = 1 - e^{-0,25(X_A - X_i)^2} \qquad (13)$$

unde X_A este electronegativitatea atomului A, iar X_i a atomilor vecini.

In figura 15 se prezintă modul de evaluare a Z_{ef} pentru atomul central de carbon din acetatul de sodiu.

 $CH_3COO^- Na^+$	Distribuţia valorilor X  $Z'_C = 0,00$	Distribuţia valorilor Y_i 0,22 ..... 0,00 0,12 ..... 0,12 $Z_{ef_C} = 0,56$

Atunci cînd avem de a face cu legătura multiple caracterul ionic se multiplică în mod corespunzător, ţinînd cont de tipul legăturilor multiple.

Prin cea de a doua metodă, sarcina atomică Z_A pentru atomul A din molecula M se calculează cu ajutorul raportului de stabilizare atomică RS_A şi molecular RS_M, conform relaţiei:

$$Z_A = \frac{RS_M - RS_A}{2,08\sqrt{RS_A}} \qquad (14)$$

în care numitorul reprezintă un factor de normalizare între sarcina atomică şi diferenţa de electronegativitate a atomului A, aflat în stare fundamentală şi respectiv stare de oxidare din molecula M.

Rezultatele obţinute cu aceste relaţii sînt în multe situaţii foarte aproximative, ele fiind utile în special pentru calculele orientative.

Este cunoscută o relaţie pentru calculul penderii bazicităţii, care poate fi utilizată şi pentru determinarea lui Z_{ef}, ca funcţie de numărul de coordinare şi starea de oxidare. Cu ajutorul ei se poate calcula Z_{ef} pentru atomul central din diferite sfere chimice cu atomii adiacenţi de oxigen (oxizi, anioni sau polianioni oxigenaţi). Dar, chiar şi în cazul schimbării numărului de coordinare a atomului central (activ), această relaţie nu permite evidenţierea influenţei modificării unghiurilor de legătură asupra lui Z_{ef}.

O cale, care înlătură acest neajuns, porneşte de la definirea electronegativităţii X - ca fiind un potenţial sub acţiunea căruia se deplasează electronii implicaţi într-o legătură chimică. În mod curent, electronegativitatea este dată cantitativ de derivata energiei atomului sau a orbitalei de legătură (în cazul electronegativităţii orbitalei), în raport cu sarcina sa Z_{ef} şi anume:

$$X_{(Z_{ef})} = X_{(0)} + (I - A)Z_{ef} \qquad (15)$$

în care: $X_{(0)}$ - electronegativitatea atomului neutru ($Z_{ef} = 0$), I - potenţialul de ionizare, iar A - afinitatea pentru electroni.

În relaţia (15), $X_{(0)}$ poate fi explicitată în funcţie de I şi A cu:

$$X_{(0)} = \frac{I + A}{2} \qquad (16)$$

unde mărimile I şi A se pot determina sau calcula teoretic, dar cu o precizie mică.

Ţinînd cont de relaţiile (15) şi (16), electronegativitatea atomului sau a orbitalei unui element se calculează, ca funcţie de sarcina Z_{ef}, energia de ionizare I şi afinitatea pentru electroni A, prin relaţia:

$$X_{(i)} = \frac{I_i + A_i}{2} + (I_i + A_i).Z_{ef} \qquad (17)$$

unde prin i se indică cei doi atomi sau cele două orbitale care participă la formarea legăturii chimice; i = 1 pentru atomul central şi i = 2 pentru atomul adiacent.

Din relaţia (17) se poate observa că electronegativitatea atomului central creşte pe măsură ce creşte sarcina pozitivă, pe cînd pentru atomul adiacent se va înregistra o evoluţie inversă.

După Hinze[x)] cei doi electroni care participă la formarea unei legături, se găsesc într-o stare de echilibru, caracterizată de egalitatea potenţialelor fiecărui electron în raport cu cei doi atomi. In acest caz, la echilibru, avem:

$$X_{(1)} = X_{(2)} \qquad (18)$$

Deci, sarcina efectivă Z_{ef}, dedusă de relaţia (17) dedublată este:

$$Z_{ef}=(1/2)\,\frac{I_2+A_2-(I_1+A_1)}{I_1+I_2-(A_1+A_2)} \qquad (19)$$

Utilizarea în calcule a relaţiei (19) prezintă avantajul, faţă de celelalte relaţii prezentate, prin faptul că atît potenţialul de ionizare cît şi afinitatea sînt dependente de starea de oxidare şi de numărul de coordinare a unui atom din structura diverselor molecule. Aceasta, deoarece modificarea geometriei sferei de coordinaţie, conduce la schimbarea parametrilor de hibridizare a orbitalelor atomice cu sau fără schimbarea stării de oxidare a atomului central şi implicit la modificarea Z_{ef}.

De exemplu, sarcina efectivă a manganului din diferite forme active de MnO_2, prezintă valori cuprinse între 0,475 - 0,496, calculate cu relaţia (19) care, ţinînd cont de parametrii de hibridizare devine:

$$Z_{ef} = 1/2\,\frac{30,41 - 10,49\alpha}{21,04 + 19,86\alpha} \qquad (20)$$

în care manganul se consideră în hibridizările sp^3, dsp^2 şi d^2sp^3 iar oxigenul sp^{α}, cu unghiurile Mn-O-Mn cuprinse între 120 şi 180°.

Este evident că, Z_{ef} pentru un atom nu este o constantă, chiar şi în cazul legăturilor formate cu atomi de acelaşi fel.

---

x) Hinze a introdus noţiunea de electronegativitate orbitală χ ca fiind proprietatea unui atom, aflat în starea de valenţă x de a atrage spre el electronii dintr-un orbital.

De exemplu, atomul de mangan din anioni: MnO_4^-, MnO_4^{2-} şi MnO_3^{2-} sau din structura octaedrică a MnO_2 (cu hibridizarea d^2sp^3) care conţine legături piro - Mn-O-Mn- , are valoarea pentru Z_{ef} variind între 0.460 şi 0,500.

5.5. CONSTANTA DE ECHILIBRU

Se consideră cazul general al unei reacţii de oxidare:

$$red \rightleftharpoons ox + z.e^-$$

pentru care constanta de echilibru este:

$$k = \frac{[ox][e^-]^z}{[red]} \qquad (21)$$

Deoarece concentraţia $[e^-]^z$ nu se poate măsura, nici k nu poate fi determinat experimental. Din această cauză se folosesc constantele relative, care în evaluarea tăriei oxidanţilor sau reducătorilor pot avea acelaşi rol. Pentru aceasta se alege un cuplu redox de referinţă: red_o/ox_o, care are la bază procesul:

$$red_o \rightleftharpoons ox_o + ze^-$$

cu constanta de echilibru absolută:

$$k_o = \frac{[ox_o][e^-]^z}{[red_o]} \qquad (22)$$

Un astfel de cuplu de referinţă este electrodul standard de hidrogen (ESH), $2H^+/H_2$, căruia îi corespunde procesul:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

Pentru acest cuplu convenţional, se consideră $k_o = 1$, în orice mediu şi la orice temperatură.

In aceste condiţii, vom asocia cuplului de referinţă reacţiei de oxidare a cuplului dat, cînd rezultă următorul sistem redox global:

$$red + ox_o \rightleftharpoons ox + red_o,$$

care prezintă o semnificaţie fizică reală, fiind caracterizat prin constanta globală K:

$$K = \frac{[ox][red_o]}{[red][ox_o]} \qquad (23)$$

Intrucît:

$$k = \frac{[ox][e^-]^z}{[red]} \quad \text{şi} \quad k_o = \frac{[ox_o][e^-]^z}{[red_o]} = 1$$

rezultă că

$$K = k/k_o = k \tag{24}$$

Celogaritmînd relaţiile (23) şi (24) se obţine:

$$-\lg K = -\lg k + \lg k_o \tag{25}$$

Cum, de exemplu $-\lg k = pk$, rezultă:

$$pK = pk - pk_o = pk \tag{26}$$

deoarece $pk_o = 0$. In aceste condiţii constanta echilibrului global va da o semnificaţie bine definită constantei k, care devine măsurabilă experimental (prin raportare la constanta cuplului de referinţă k_o).

In mod analog se poate considera o reacţie globală cu schimb de electroni între două cupluri redox diferite, ox_1/red_1 şi ox_2/red_2, scrisă sub forma:

$$red_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + red_2$$

Acest echilibru poate fi descompus în două reacţii redox, raportate fiecare în parte la cuplul redox de referinţă ox_o/red_o:

$$red_1 + ox_o \rightleftharpoons ox_1 + red_o, \text{ cu constanta } k_1$$

$$red_o + ox_2 \rightleftharpoons ox_o + red_2, \text{ cu constanta } 1/k_2.$$

In acest caz, constanta echilibrului redox global este:

$$K = k_1/k_2 \quad \text{sau} \quad pK = pk_1 - pk_2 \tag{27}$$

Deci, constanta K va caracteriza interacţia dintre cele două cupluri redox, iar k_1 şi k_2 tăria oxidantului respectiv a reducătorului din cele două cupluri redox implicate în echilibrul global.

Astfel, cu cît constanta k_i a unui cuplu redox „i" este mai mare, cu atît reducătorul din cuplul respectiv este mai puternic şi oxidantul mai slab şi invers, cu cît constanta k_i este mai mică, cu atît oxidantul este mai puternic şi reducătorul mai slab.

Pe de altă parte, cu cît constanta echilibrului global, K, este mai mare (deci cu cît $k_1 > k_2$), cu atît echilibrul este mai deplasat spre dreapta şi invers, cu cît constanta k este mai mică ($k_2 > k_1$) cu atît echilibrul global este mai deplasat spre stînga.

In concluzie, pe baza constantelor relative ale cuplurilor redox angajate într-o reacţie de oxido-reducere, se poate prevedea sensul în care se va desfăşura reacţia. Totodată, se poate stabili măsura în care, în cursul reacţiei, concentraţiile iniţiale ale reactanţilor se transformă în produşi de reacţie. De asemenea pe baza acestora se pot determina şi concentraţiile de echilibru.

O altă modalitate de evaluare cantitativă a tăriei oxidanţilor şi reducătorilor se referă în înserarea cuplului redox în cauză într-un lanţ electrochimic al unui element galvanic - în raport cu un electrod (cuplu) de referinţă. In structura unor astfel de sisteme sensul desfăşurării reacţiei redox se exprimă pe baza unor parametri caracteristici celulelor galvanice, cum sînt: potenţialul de electrod $\mathcal{E}$ şi tensiunea sau forţa electromotoare (FEM), E. Aceşti parametri sînt influenţaţi numai de factorii ce afectează echilibrele redox. Mai mult, în condiţii constante, majoritatea sistemelor redox din celulele galvanice au o foarte bună reproductibilitate a FEM, care se măsoară uşor şi cu o precizie foarte mare. Cu ajutorul FEM se pot determina potenţialul de electrod şi alţi parametri ce caracterizează un cuplu redox, precum şi influenţa unor factori, cum sînt: temperatura, pH-ul mediului de reacţie şi coeficientul redox, rH-ul etc.

5.6. POTENTIALUL DE ELECTROD SI FORTA ELECTROMOTOARE

Sistemul electrochimic format din cele două specii: forma oxidată şi forma redusă, între care are loc un transfer de sarcină se numeşte electrod. De fapt, prin electrod se înţelege interfaţa dintre cele două specii ale unui cuplu redox. Speciile cuplului pot forma o singură fază (cupluri monofazice), ca de exemplu: $MnO_2/MnO(OH)$, $RuO_2/RuO(OH)$, $Ta_2O_5/TaO(OH)$, $TiS_2/TiS(OH)$, $(CF_2)_n/(CF)_n$, $NiO(OH)/Ni(OH)_2$, $R\text{-}NO_2/R\text{-}NH_2$, chinonă/hidrochinonă etc. sau două faze diferite (cupluri difazice), ca de exemplu: HgO/Hg, AgCl/Ag, Cu_2Cl_2/Cu, PbO_2/Pb^{2+}. Se cunosc şi cupluri trifazice.

In general, în structura diverselor celule galvanice întîlnim următoarele interfeţe de tip electrod:

①- conductor electronic (solid sau lichid)- conductor ionic (solid, lichid sau în soluţie);

②- conductor electronic (solid sau lichid, faza α) - semiconductor (solid faza β);

③- semiconductor (solid) - conductor ionic (solid, lichid sau în soluţie;

④- semiconductor (solid, faza α) - semiconductor (solid, faza β);

⑤- doi conductori ionici (în contact direct) diferiţi ca fază sau în aceeaşi fază, dar cu activităţi diferite pentru SECA etc.

Pe lîngă interfeţele de tip electrodic, în structura sistemelor electrochimice întîlnim şi interfeţe neelectrodice. In acest caz, fazele în contact, fie nu formează un cuplu r e d o x, fie prin interfaţă nu are loc un transfer de sarcină. Ca exemplu avem: interfeţele dintre conductori electronici sau conductorii ionici şi diverse inserţii sau dispersii neconductibile(solide sau gazoase).

La interfaţă, chiar şi în condiţii de echilibru, purtării de sarcină sînt dispuşi diferit de restul fazei - formînd stratul dublu electric. De exemplu, metalele cu caracter electropozitiv pronunţat (din prima parte a seriei activităţilor) datorită potenţialului lor chimic care este mai mare decît al ionilor corespunzători din soluţie (chiar şi la concentraţii ridicate), acestea manifestă tendinţa de a trimite ioni pozitivi în soluţie (figura 97-a). Cationii dizolvaţi sînt atraşi de sarcinile negative rămase în metal dispunîndu-se în planuri paralele lîngă suprafaţa metalului formîndu-se astfel la suprafaţă un strat dublu electric - metalul fiind încărcat negativ. In schimb, metalele seminobile şi nobile slab electropozitive (din dreapta hidrogenului) au potenţialul chimic al cationilor lor din soluţie mai ridicat decît în metal. Deci, cationii din soluţie tind să se depună pe metal, încărcîndu-l pozitiv, iar anionii corespunzători, rămaşi în soluţie, formează cealaltă parte a stratului dublu (figura 97-b).

Intre două puncte din faza de volum a celor două specii ale unui cuplu există o diferenţă sau o cădere de potenţial - potenţialul de electrod sau GALVANI - notat cu φ. Acesta cuprinde două componente:

- potenţialul de interfaţă sau superficial χ, care se datorează excesului de sarcini de pe suprafaţa fazei α (sau interfeţei) şi

- potenţialele Volta ψ care sînt legate de variaţia activităţii purtătorilor de sarcini (SECA) din fazele volum a celor două specii α şi β, pînă la interfaţă, conform relaţiei:

$$\varphi = \chi + \psi_\alpha + \psi_\beta \qquad (28)$$

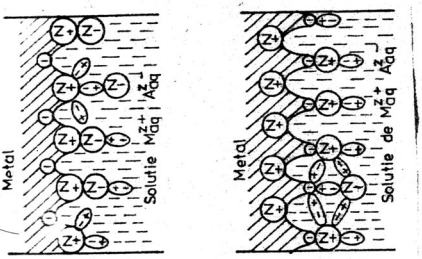
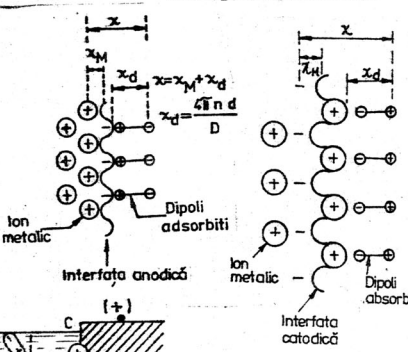


Fig. 97. Structura stratului dublu electric pentru două metale din seria tensiunilor: a - metale puternic electropozitive (din stînga seriei), b-metale slab electropozitive (din dreapta seriei potenţialelor).

Fig. 98. Componenţa potenţialului superficial X pentru cele două tipuri de interfeţe:
- interfaţa anodică,
- interfaţa catodică



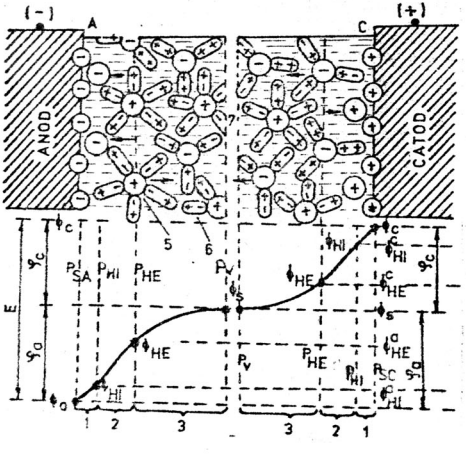


Fig. 99. Componenţa potenţialelor Volta - de exterior pentru două interfeţe electrodice de speţa a I-a:
P_{SA} - interfaţa anodică,
P_{HI} - planul Helmholtz int.
P_{HE} - pl. Helmholtz extern
P_V - volumul fazei ionice

5.6.1. Potențialul superficial χ

Potențialul de interfață sau superficial reflectă toate interacțiunile de la interfață, dintre speciile superficiale: ioni, dipoli, alte molecule neutre etc., care au ca rezultat formarea stratului dublu electric. Diferența de potențial χ constă, în mod normal, din suma contribuțiilor datorate asimetriilor în distribuția purtătorilor de sarcini dintr-o fază, la interfață, $\chi(\alpha)$ și a orientării dipolilor moleculari (solvent sau gaz adsorbit) la suprafața fazei α, $\chi_d(\alpha)$; figura 99. Dacă d reprezintă componenta momentelor dipolare, potențialul superficial dipolar este dată de relația Helmholtz:

$$\chi_d(\alpha) = + \frac{4\pi \cdot n \cdot d}{D} \qquad (29)$$

unde n reprezintă numărul de dipoli de pe unitatea de suprafață (cm^2), iar D constanta dielectrică a stratului superficial.

In mod normal, valoarea lui d descreşte pe măsură ce creşte n, deoarece creşterea numărului de dipoli adsorbiți pe suprafață conduce la creşterea efectului de repulsie dintre dipolii vecini cu aceeaşi orientare.

Valoarea lui χ este deci, numeric egală cu travaliul cheltuit la trecerea purtătorilor de sarcină (SEGA) prin interfață, respectiv pentru învingerea forțelor de interacțiune cu speciile adsorbite pe suprafață (ioni, dipoli sau diverse molecule inerte, specific adsorbite).

6.6.2. Potențialele Volta ψ

In funcție de natură purtătorilor de sarcină dintr-o fază şi natura fazei, potențialul de electrod (Galvani) poate prezenta, pe lîngă potențialul de interfață, un singur potențial Volta (extern) sau două potențiale Volta (unul intern şi altul extern). In primul caz avem interfețele: conductor electronic - conductor ionic şi conductor electronic - semiconductor, iar în al doilea caz interfețele: semiconductor - conductor ionic şi conductor ionic (faza α) - conductor ionic (faza β).

In cazul unui cuplu cu o interfață de tip conductor electronic (faza α) - conductor ionic (faza β) stratul dublu electric format prezintă următorul profil:

- prima zonă compactă sau stratul Helmholtz interior (H_i), cuprins între suprafaţa fazei α şi planul Helmholtz P_H (ce trece prin centrul speciilor din faza β, specific adsorbite la suprafaţa fazei α.

In cazul proceselor de oxidare sau anodice cînd forma Ox (faza β) reprezintă anolitul diferenţa de potenţial este:

$$\Delta\Psi_{H_i} = \phi_H - \phi_a \qquad (30)$$

Ca exemplu, avem electrozii metalelor active din stînga hidrogenului.

In cazul procesului de reducere sau catodic, cînd faza β (forma red) reprezintă catolitul, diferenţa de potenţial va fi:

$$\Delta\Psi_{H_i} = \phi_c - \phi_H \qquad (31)$$

De exemplu, electrozii metalelor seminobile şi nobile.

- Zona a doua compactă sau stratul Helmholtz exterior (H_e), este delimitat de planele P_H şi P_G (ultimul trece prin centrele ionilor solvataţi aflaţi la minimă distanţă de interfaţă) şi prezintă o diferenţă de potenţial:

$$\Delta\Psi_{H_e} = \phi_G - \phi_H \qquad (32)$$

pentru anolit (lîngă anod) şi

$$\Delta\Psi_{H_e} = \phi_H - \phi_G \qquad (33)$$

pentru catolit (lîngă catod).

- Stratul difuz Gouy (G), delimitat de planele P_V şi P_G, cu diferenţa de potenţial:

$$\Delta\Psi_G = \phi_V - \phi_G \qquad (34)$$

pentru anolit şi

$$\Delta\Psi_G = \phi_G - \phi_V \qquad (35)$$

pentru catolit.

Deci, potenţialul Volta, în cazul cuplului dat, va fi:

$$\Psi = \Delta\Psi_{H_i} + \Delta\Psi_{H_e} + \Delta\Psi_G \qquad (36)$$

Căderile de potenţial în cele două zone Helmholtz sînt liniare, iar în zona difuză Gouy, situată spre faza de volum a sno-

litului sau catolitului este exponențială (figura 100). In soluții concentrate, contribuția la potențialul de electrod a căderii de potențial din stratul difuz Gouy, este neglijabilă.

Pentru interfețele conductor electronic (faza α)- semiconductor (faza β) diferența de potențial Volta se datorează căderii de potențial din faza β a semiconductorului, care prezintă în stratul dublu electric numai stratul difuz Gouy, cu o cădere de potențial exponențială. Cu cît concentrația în purtători de sarcină a semiconductorului este mai mare, cu atît contribuția potențialului Volta, la potențialul de electrod, este mai mică.

Ținînd cont de relația (28) se poate concluzia că valoarea potențialului Volta de exterior ψ_β este numeric egală cu travaliul electric cheltuit la aducerea purtătorilor de sarcină (SECA) din faza de volum, a fazei β (exterior planului P_V) la interfață în stratul Helmholtz interior. In mod asemănător potențialul Volta de interior ψ_α este legat de travaliul electric cheltuit la aducerea purtătorilor de sarcină din volumul (stratul V) fazei α la interfață.

Dacă potențialul Volta poate fi măsurat experimental, potențialul de interfață nu, ci numai variația $\Delta\chi$. In cazul unei

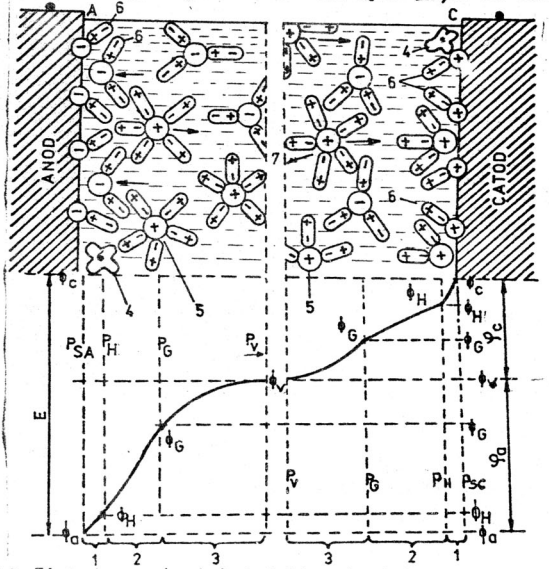


Fig. 100. Structura stratului dublu electric la interfețele anodice (ox/red) și catodice (ox_1/red_1) pentru diverse cupluri redox și profilul căderilor de potențial.

interfețe de tip conductor electronic (faza α) - conductor ionic în soluție (faza β), cele două componente ale lui χ sînt:

- $\chi_d(\beta)$ - datorat contribuției dipolilor permanenți ai solventului din faza β (soluție), adsorbiți la suprafața conductorului electronic și

- $\chi(\alpha)$ - datorat disimetriilor ce rezultă din necompensarea sarcinilor pozitive (cationii) și a celor negative (electronii) de la suprafața conductorului electronic. Deci, potențialul de electrod în acest caz este:

$$\varphi = \chi(\alpha) + \chi_d(\beta) + \Delta\psi_{H_i} + \Delta\psi_{H_e} + \Delta\psi_G \qquad (37)$$

6.6.3. Potențialul electrochimic

Forța motoare a proceselor redox sau electrochimice este dat de gradientul de potențial electrochimic - $(d\bar{\mu}/dx)_{p,T}$, unde $\bar{\mu}$ este potențialul electrochimic, iar x e coordonată, ce poate reprezenta distanța dintre două puncte din fazele α și β între care are loc transferul de sarcină. Condiția de echilibru termodinamic stabilește egalitatea:

$$d\bar{\mu} = 0 \qquad (38)$$

și corespunde valorii constante a lui $\bar{\mu}$.

Potențialul electrochimic (Lange, Guggenheim, Brönsted 1929) este alcătuit din două componente: una chimică (μ) și alta electrochimică ($z_i F\varphi$):

$$\bar{\mu}_i(x) = \mu_i(x) \pm z_i F\varphi(x) \qquad (39)$$

unde z_i este sarcina speciei i, iar $\varphi(x)$ - potențialul intern al fazei x (conductor electronic sau ionic, în stare solidă, lichidă - ca stare sau în soluție).

In cazul reacției:

$$ox_i + ze^- \rightleftharpoons red_i$$

transferul a ze^- prin interfața ox_i/red_i îi corespunde o variație de potențial electrochimic:

$$\Delta\bar{\mu}_i = \Delta\mu_i \pm z_i F\Delta\varphi \qquad (40)$$

unde $\Delta\varphi$ - potențialul de electrod, reprezintă diferența de po-

tențial creată la interfață, respectiv diferența dintre potențialele Galvani ale fazei celor două specii ale cuplului ox_i și red_i.

Stabilirea contribuției chimice ($\Delta\mu_i$) și electrostatice ($z_iF\Delta\varphi$) nu este posibilă pe cale experimentală. Nici $\Delta\varphi$, pentru o singură interfață sau cuplu, nu este accesibilă experimental. Acestea se pot calcula doar teoretic.

Relația (39) poate servi la evaluarea diferențelor de potențiale Galvani între:

1 - două faze de natură identică sau aproiată, în contact direct sau nu;

2 - două faze, diferite, aflate în echilibru;

3 - specii ionice, din două faze diferite, aflate în echilibru (de exemplu cationii din soluție și cei din rețeaua metalică imersată în soluție).

În primul caz, cînd cele două faze sînt identice, din punct de vedere chimic, dar nu sînt în contact direct atunci $\Delta\mu_i = 0$. Deci:

$$\Delta\varphi = \Delta\bar{\mu}_i/z_iF \qquad (41)$$

în care $\Delta\varphi$ - se poate măsura, deoarece $\Delta\bar{\mu}_i$ este definită termodinamic.

În cazul contactului dintre doi conductori electronici (metale, oxizi metalici, alți compuși etc.) sau dintre doi conductori ionici în aceeași fază: (solidă, lichidă (- topită), sau în soluție, diferența de potențial $\Delta\varphi$ este proporțională cu diferența potențialelor chimice ale electronilor și respectiv a ionilor din cele două faze în contact. De asemenea, în cazul existenței echilibrului dintre specii ionice identice, din două faze diferite în contact, ca de exemplu, echilibrul existent între ionii metalici (din rețeaua) (faza α) și ionii identici solvatați din soluție (faza β), potențialele electrochimice a celor două specii ionice din fazele α și β sînt egale:

$$\bar{\mu}_i(\alpha) = \bar{\mu}_i(\beta) \qquad (42)$$

Deci, transferul unui purtător de sarcină între două puncte ale unui sistem electrochimic poate efectua numai un lucru electric, dacă cele două puncte de transfer sînt în aceeași fază (α sau β) și un lucru electric însumat cu un lucru chimic, cînd sînt în faze diferite. La echilibru este valabilă relația (42).

6.6.4. Ecuaţia lui Nernst

In cazul unui cuplu ox_i/red_i căruia îi corespunde reacţia

$$ox_i + ze^- \rightleftharpoons red_i$$

la echilibru avem:

$$\bar{\mu}_{ox}(\beta) + z\bar{\mu}_{e^-} = \bar{\mu}_{red}(\alpha) \qquad (43)$$

unde prin α şi β se notează faza iniţială, respectiv finală a cuplului. Considerînd speciile red, atomi neutri , cu potenţialul electrochimic egal cu cel chimic, avem:

$$\bar{\mu}_{ox}(\beta) + z\bar{\mu}_{e^-}(\alpha) = \mu_{red}(\alpha) \qquad (44)$$

Cum:

$$\bar{\mu}_{ox}(\beta) = \mu_{ox}(\beta) + zF\varphi(\beta) \qquad (45)$$

şi

$$\bar{\mu}_{e^-}(\alpha) = \mu_{e^-}(\alpha) - F\varphi(\alpha) \qquad (46)$$

cu $\varphi(\alpha)$ şi $\varphi(\beta)$ - potenţialele Galvani ale celor două faze, se obţine:

$$\mu_{ox} + z\mu_{e^-} + zF\Delta\varphi_{e^-} = \mu_{red} \qquad (47)$$

cu $\Delta\varphi = \varphi(\beta) - \varphi(\alpha)$.
Deci:

$$\Delta\varphi = (1/zF)(\mu_{ox} + z\mu_{e^-} - \mu_{red}) = -\frac{\Delta_G}{zF} \qquad (48)$$

Reamintind expresia generală a potenţialului chimic:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i \qquad (49)$$

şi luînd în considerare că atomii în starea fundamentală (s.o. zero) şi electronii dintr-un conductor electronic sau ionii dintr-o reţea solidă se găsesc în starea standard, activităţile formei red şi pentru e^- sînt unitare, relaţia (48) devine:

$$\Delta\varphi = \frac{\mu_{ox}^\circ + z\mu_{e^-}^\circ - \mu_{red}^\circ}{zF} + (RT/zF)\ln a_{ox} \qquad (50)$$

sau

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{e^-}^\circ + (RT/zF)\ln a_{ox} \text{ (ecuaţia lui Nernst)} \qquad (51)$$

cu

$$\Delta\varphi^{\circ} = \frac{\mu^{\circ}_{ox} + z\mu^{\circ}_{e} - \mu^{\circ}_{red}}{F} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{zF} \qquad (52)$$

Ecuaţia lui Nernst în forma (51) nu poate fi folosită în determinarea potenţialului de electrod. Neapărat se va asocia cuplul în cauză (ox_i/red_i) cu un cuplu de referinţă ox_e/red_e, de exemplu electrodul standard de hidrogen (ESH) sau electrodul saturat de calomel (ESC), cînd se măsoară forţa electromotoare a sistemului redox format din cuplul dat şi cuplul de referinţă, conform lanţului electrochimic:

$$(-)\ red_e/ox_e\ //red_i/ox_i\ (+) \qquad (53)$$

pentru cupluri cu potenţial de electrod pozitiv şi

$$(-)\ red_i/ox_i\ //red_e/ox_e\ (+) \qquad (54)$$

pentru cupluri cu potenţial de electrod negativ.

Deci, practic determinarea potenţialului de electrod se face prin utilizarea unui electrod de referinţă, care împreună cu electrodul dat formează un element galvanic, conform unuia dintre lanţurile electrochimice (53) sau (54) şi pentru care se măsoară FEM:

$$E = \mathcal{E}_{(+)} - \mathcal{E}_{(-)} \qquad (55)$$

respectiv:

$$E = \mathcal{E}_i \mp \mathcal{E}_{2H^+/H_2} = \pm \mathcal{E}_i \qquad (56)$$

unde $\mp\mathcal{E}_i$ este potenţialul de electrod relativ pentru un cuplu „i" notată $\mathcal{E}_{ox_i/red_i}$ şi care conform ecuaţiei lui Nernst este:

$$\mathcal{E}_{ox_i/red_i} = \mathcal{E}^{\circ}_{ox_i/red_i} - (RT/z_iF)\ln(a_{ox_i}/a_{red_i}) \qquad (57)$$

sau în condiţii standard de temperatură (T = 298 K):

$$\mathcal{E}_{ox/red_i} = \mathcal{E}^{\circ}_{ox_i/red_i} - (0{,}059/z_i)\ln(a_{ox_i}/a_{red_i}) \qquad (58)$$

Semnul $\pm$ pentru $\mathcal{E}_i$ indică semnul potenţialului de electrod.

Există două scări pentru potenţialele de electrod:

- scara europeană
- scara americană (şi Japoneză).

- Scara europeană sau a potențialelor de reducere, se notează $\mathcal{E}_{ox_i/red_i}$. În această scară electrodul de referință joacă rolul de electrod pozitiv (catod) pentru cupluri cu $\mathcal{E}$ negativ, și de electrod negativ (anod) pentru cupluri cu $\mathcal{E}$ pozitive.

- Scara americană și japoneză sau a potențialelor de oxidare, se notează $\mathcal{E}_{red_i/ox_i}$ și are semnul opus scării europene. Electrodul de referință va avea, de asemenea, rolul opus scării europene.

Din cele două scări, scara europeană s-a impus tot mai mult timpul astăzi să devină scara internațională.

În tabelul 15 se prezintă câteva cupluri redox din seria activităților electrochimice, cu notarea lor în cele două scări.

Tabelul 15. Valoarea potențialului de electrică pentru diverse cupluri redox în cele două scări

Scara europeană		Scara americană și japoneză	
Cuplul	E (V)	Cuplul	E (V)
$Pt,N_2/2N^{3-}$	-3,400	$2N^{3-}/N_2,Pt$	+3,400
Li^+/Li	-3,045	Li/Li^+	+3,045
Ca^{2+}/Ca	-2,866	Ca/Ca^{2+}	+2,866
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Mg/Mg^{2+}	+2,363
Al^{3+}/Al	-1,662	Al/Al^{3+}	+1,662
Zn^{2+}/Zn	-0,7628	Zn/Zn^{2+}	+0,7628
$C,S/S^{2-}$	-0,510	$S^{2-}/S,C$	+0,510
$Pt,\ 2H^+/H_2$	0,000	$H_2/2H^+,Pt$	0,000
Cu^{2+}/Cu	+0,340	Cu/Cu^{2+}	-0,340
$C,\ I_2/2I^-$	+0,5355	$2I^-/I_2,C$	-0,5355
Ag^+/Ag	+0,7991	Ag/Ag^+	-0,7991
$Pt,\ Cl_2/2Cl^-$	+1,3595	$2Cl^-/Cl_2,Ag$	-1,3595
Au^{3+}/Au	+1,4980	Au/Au^{3+}	-1,4980
$Pt,\ F_2/2F^-$	+2,8700	$2F^-/F_2,Pt$	-2,8700

Confom valorii potențialului de electrod pentru speciile din tabelul 15 se poate concluziona că F_2, Au^{3+}, Cl_2 Ag^+ etc. au caracter puternic oxidant, pe cînd $2N^{3-}$, Li, Ca, Mg, Al etc. au caracter puternic reducător.

6.6.5. **Tipuri de electrozi**

In funcţie de natura fazelor celor două specii ale unui cuplu, electrozii se clasifică în **electrozi difazici**, care cuprind electrozii de ordinul I, II, III şi **electrozi monofazici** sau **redox**.

6.6.5.1. **Electrozi difazici**. Din această clasă de electrozi, în funcţie de starea de agregare a speciilor active, fac parte următoarele grupuri de cupluri:

a. $M^{z+}_{(aq)}/M^{0}$(s sau l), $M^{z+}_{(l)}/M^{0}_{(s\ sau\ l)}$, $M^{z+}_{(s)}/M^{0}_{(s\ sau\ l)}$,

b. C, $N^{0}_{(s)}/N^{z-}$(aq sau l), $C,N^{0}_{(l)}/N^{z-}_{(aq\ sau\ l)}$, $C,N^{0}_{(g)}/N^{z-}_{(aq\ saul)}$

In simbolizarea acestor cupluri s-a notat prin s, ℓ, g şi aq starea solidă, lichidă, gazoasă şi în soluţie, iar prin M - specia electroactivă metalică, N- nemetalică (sau semiconductoare) iar prin C - colectorul de curent, care este un conductor electronic, insertat, inert electrochimic (grafit, platină, aur, argint etc.), ce facilitează transferul sarcinilor (curentului) din electrod în circuitul electric exterior. Ca exemplu, avem electrozii: $2H^{+}/H_2$, Pt, $Pt,Cl_2/2Cl^{-}$, C, $I_2/2I^{-}$, $C,S/S^{2-}$, Cu, Cu_2Cl_2/Cu^{2+} ; $Ag,AgCl/Ag^{+}$ etc.

Cuplurile difazice prezentate mai sus sînt reversibile în raport cu ionii proprii, respectiv cu cationul sau anionul, speciilor respective. Acestea prezintă lanţul electrochimic cel mai simplu şi sînt cunoscute sub denumirea de electrozi de **speţa** sau **ordinul I**. Valoarea potenţialului lor de electrod este dată de relaţiile:

$$\mathcal{E}_{M^{z+}/M^{0}} = \mathcal{E}^{o}_{M^{z+}/M^{0}} + (0{,}059/z)\lg a_{M^{z+}} \qquad (59)$$

respectiv

$$\mathcal{E}_{N/N^{z-}} = \mathcal{E}^{o}_{N/N^{z-}} - (0{,}059/z)\lg a_{N^{z-}} \qquad (60)$$

Cînd electrozii sînt reversibili în raport cu anionul electrolitului (uşor solubil) cu care se găseşte în contact, atunci electrodul este de **speţa** sau **ordinul II** (tabelul 16).

Aceşti electrozi conţin în lanţul electrochimic următoarele faze: conductor electronic solid sau lichid (M), acoperit cu un strat solid, greu solubil (oxid, hidroxid sau sare a metalului respectiv) conductor ionic (MA), care este imersat într-o soluţie

Tabelul 16 . Compoziţia şi potenţialele unor electrozi standard de speţa a II-a

Electrodul	E (V)*
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (sat.)	0,2676
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 1N	0,2801
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 0,1N	0,3337
$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 1N ($a_{H^+} = 1$)	0,6256
$Cd/CdSO_4/K_2SO_4$ 1N	-0,4350
$Ag/AgCl/HCl$ 1N ($a_{H^+} = 1$)	0,2224

*) la 25^0C

ce conţine acelaşi anion ca şi conductorul ionic (A^{z-}).

Ei sînt simbolizaţi prin lanţul:

$$M, MA/A^{z-} ,$$

şi conform reacţiei de electrod:

$$MA + ze^- \rightleftharpoons M + A^{z-}$$

au potenţialul dependent de activitatea anionului comun

$$\mathcal{E}_{MA/A^{z-}} = \mathcal{E}^0_{MA/A^{z-}} - (0,059/z)\lg a_{A^{z-}} \qquad (62)$$

care este cu atît mai negativ cu cît activitatea anionilor A^{z-} din soluţie este mai mare, deci cu cît soluţia este mai diluată.

Aceşti electrozi se remarcă printr-o productibilitate foarte bună a valorii potenţialului de electrod, fiind utilizaţi frecvent drept electrozi de referinţă.

Se cunosc, de asemenea, şi <u>electrozi de speţa</u> sau <u>ordinul III</u>, într-un număr mult mai redus şi cu puţine implicaţii practice. Aceştia au un lanţ electrochimic complex, format dintr-un conductor electronic solid sau lichid ($M_{(1)}$), acoperit mai întîi cu un strat solid conductor ionic $M_{(1)}A$ (un compus greu solubil a lui $M_{(1)}$), apoi un alt strat solid conductor ionic $M_{(2)}A$- tot greu solubil, cu acelaşi ion cu primul strat, dar avînd cationul comun $M^{z+}_{(2)}$ cu soluţia de electrolit în care se imersează întreg electrodul:

$$M_{(1)}, M_{(1)}A/M_{(2)}A/M^{z+}_{(2)}$$

Acestui tip de electrod îi corespunde relaţia:

$$M_{(1)} + M_{(2)}A - ze^- \rightleftharpoons M_{(1)}A + M^{z+}_{(2)}$$

pentru care potenţialul de electrod este:

$$\mathcal{E}_{M^{z+}_{(2)}/M_{(2)}}^{A/M_{(1)}^{A,M}} = \mathcal{E}^{o}_{M^{z+}_{(2)}/M_{(1)}^{A,M}} + (0,059/z)\lg a_{M^{z+}_{(2)}}$$

Ca exemplu avem electrozii:

$$Pb,\ PbC_2O_4/Ca\ C_2O_4/Ca^{2+};$$
$$Zn,\ ZnC_2O_4/CaC_2O_4/Ca^{2+}_{aq};$$
$$Pb,\ PbCrO_4/Ag_2CrO_4/Ag^{+}_{aq} \quad \text{sau invers,}$$
$$Ag,\ Ag_2CrO_4/PbCrO_4/Pb^{2+}_{aq}$$

6.6.5.2. Electrozii redox sau de tip ion - ion, cuprind cuplurile redox monofazice, în care specia oxidantă, în formă ionică, sau moleculară, se reduce la o stare diferită de zero, tot în formă ionică sau moleculară. Ambele specii ale cuplului formează aceeaşi fază. Din clasa electroziler redox fac parte următoarele cupluri:

- $M^{z+}/M^{(z-r)+}$
- $N^{(z-r)-}/N^{z-}$, formate din specii ionice sau moleculare.

Cu atomul electroactiv metal (M) sau nemetal (N) cu s.o. pentru cele două forme diferite de zero ($r \in [1 \ldots z-1]$).

Pentru preluarea sarcinii în circuitul exterior se utilizează drept colectori de curent sau sarcină, conductori electronici, inerţi electrochimic, din Pt, Au, Ag, C (grafit) etc., dispuşi în contact direct cu cele două specii ionice prin imersie în faza lor.

Potenţialul de echilibru a unui electrod redox este atins relativ repede dacă procesul cu transfer de sarcină este deajuns de rapid. Uneori, aşa cum este cazul electrodului SO_4^{2-}/SO_3^{2-}, în cuplul nu se stabileşte un potenţial definitiv, static, ci unul dinamic.

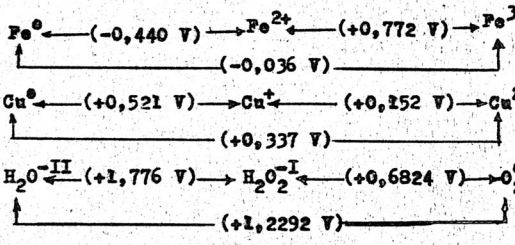
In tabelul 17 se prezintă potenţialele redox standard ale unor reacţii de electrod (de reducere) în ordinea descreşterii puterii (capacităţii) sale oxidante.

Tabelul 17. Exemple de reacţii de tip electrod redox în ordinea descreşterii puterii oxidante

Reacţia electrochimică activă	$\mathcal{E}$ (V)
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	+3,03
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07
$MnO_4^- + 8H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,49
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,47
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$ClO_3^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_{2(g)} + 2H_2O$	+1,15
$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+1,085
$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2HO^-$	+0,503
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4HO^-$	+0,603
$MnO_4^- + 1e/HO^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,558
$MnO_2 + H^+ + 1e \rightleftharpoons MnO(OH)$	+0,500
$CrO_4^{2-} + H_2O + 3e \rightleftharpoons CrO_3^{3-} + 2HO^-$	+ 0,200
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCOOH$	-0,200
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,490
$TiO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H_2O$	-0,860
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2HO^-$	-0,920
$H_2PO_3^{2-} + H_2O + 3e \rightleftharpoons P + 5HO^-$	-1,710
$H_2PO_3^{2-} + e \rightleftharpoons P + 2HO^-$	-1,820

Potenţialul electrozilor redox, corespunzător echilibrului dintre specii ionice sau moleculare a aceluiaşi element aflat în s.o. diferite, se poate calcula pe baza potenţialelor corespunzătoare electrozilor normali de ordinul I: $\mathcal{E}_{M^{z+}/M}$ şi $\mathcal{E}_{M^{(z-r)+}/M}$, respectiv $\mathcal{E}_{N/N^{z-}}$ şi $\mathcal{E}_{N/N^{(z-r)-}}$, unde prin M şi N se notează elementul metalic şi respectiv nemetalic care formează cele trei specii active, în starea de oxidare zero, intermediară şi minimă pentru nemetale, respectiv maximă pentru metale.

Pentru a evidenţia acest lucru vom lua în discuţie sistemele redox a următoarelor specii ionice: $Fe-Fe^{2+}-Fe^{3+}$, $Cu-Cu^{+}-Cu^{2+}$ şi $H_2O-H_2O_2-O_2$, cuprinse în diagramele de mai jos:



Deci, conform diagramelor, pentru aceste sisteme potenţialele electrozii redox sînt:

$$\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 3\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe} - 2\mathcal{E}_{Fe^{2+}/Fe} = +0,772\ V$$

$$\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 2\mathcal{E}_{Cu^{2+}/Cu} - \mathcal{E}_{Cu^{+}/Cu} = +0,153\ V$$

$$\mathcal{E}_{O_2^{2-}/2O^{2-}} = 2\mathcal{E}_{O_2/2O^{2-}} - \mathcal{E}_{O_2/O_2^{2-}} = +1,776\ V$$

Referitor la aceste diagrame, se poate evidenţia care dintre stările de oxidare, minimă sau maximă, este mai stabilă sau mai puţin stabilă la disproporţionarea (dismutare) stării intermediare, conform proceselor:

$$Fe + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 3Fe^{2+}$$

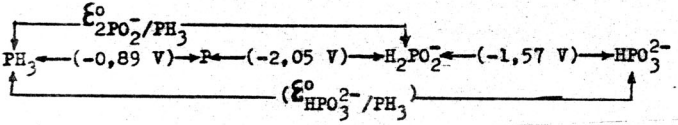
$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$$

$$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$$

Dintre acestea dismutarea ionului Fe^{2+} în Fe şi Fe^{3+} este mult mai stabilă decît dismutarea speciilor O_2^{2-} din H_2O_2 şi ionului Cu^{+}. Astfel, dismutarea speciei O_2^{2-} în $2O^{2-}$ şi O_2 este lentă în condiţii obişnuite şi rapidă în prezenţa unor catalizatori (de ex. MnO_2). Din acest motiv, toate speciile care au potenţialul redox inferior valorii de +1,2292 V ($\mathcal{E}_{O_2/2O^{2-}}$) vor fi oxidate rapid sau respectiv lent, cupă cum potenţialul lor redox este mai mic sau respectiv mai mare decît potenţialul redox al cuplului H_2O_2/O_2, care are valoarea 0,6824 V.

În acord cu această regulă, oxigenul molecular va oxida lent bromurile, întrucît potenţialul cuplului $Br_2/2Br^-$ are valoarea 1,05 V, fiind mai ridicată decît a acestuia. În schimb iodurile, cu un potenţial al cuplului $I_2/2I^-$ de 0,536 V, vor fi oxidate rapid.

O problemă mai dificilă o întîlnim în decelarea speciilor nestabile prin dismutare. Pentru ilustrare se consideră diagrama fosforului în soluţie de NaOH 1M:



Conform diagramei potenţialele redox care separă PH_3 de $H_2PO_2^-$ şi PH_3 de HPO_3^{2-} se calculează ca fiind media ponderală a potenţialelor redox intermediare. Astfel, pe baza stărilor de oxidare ale fosforului în cei trei compuşi, respectiv -III în PH_3, +I în $H_2PO_2^-$ şi +III în HPO_3^{2-}, se obţine:

$$4\mathcal{E}^o_{H_2PO_2^-/PH_3} = 3\mathcal{E}^o_{P/PH_3} + \mathcal{E}^o_{H_2PO_2^-/P} = 3(-0,89) + 1(-2,05) = -4,72$$

de unde,

$$\mathcal{E}^o_{H_2PO_2^-/PH_3} = -4,72/4 = -1,18 \text{ V}$$

şi respectiv,

$$6\mathcal{E}^o_{HPO_3^{2-}/PH_3} = 4\mathcal{E}^o_{H_2PO_2^-/PH_3} + 2\mathcal{E}^o_{HPO_3^{2-}/H_2PO_2^-} = 4(-1,18) + 2(-1,57) =$$

cu

$$\mathcal{E}^o_{HPO_3^{2-}/PH_3} = (-7,86)/6 = -1,32 \text{ V}$$

Diagrama indică stabilitatea hipofosfirului $H_2PO_2^-$ faţă de disproporţionare în fosfor şi fosfit, HPO_3^{2-}. Dacă se consideră, potenţialul care separă ionul $H_2PO_2^-$ de PH_3 egal cu -1,18 V, se constată nestabilitatea hipofosfirului prin disproporţionare în fosfină şi fosfit. Reacţia are loc numai prin încălzirea hipofosfitului solid. În soluţie alcalină, la încălzirea hipofosfitului, reacţia principală constă în reducerea apei cu eli-

berare de hidrogen

$$H_2PO_2^- + HO^- \longrightarrow HPO_3^{2-} + H_2$$

In mod asemnător se explică complexul de reacţii pe care le dă fosforul cu hidroxizii alcalini la încălzire:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$$
$$6P + 4KOH + 4H_2O = P_2H_4 + 4KH_2PO_2$$
$$2P + 2KOH + 2H_2O = H_2 + KH_2PO_2$$

Difosfina cît şi hipofosfitul acid de potasiu sînt nestabile în mediu alcalin, disproporţionînd:

$$2P_2H_4 + KOH + H_2O = 3PH_3 + KH_2PO_2$$
$$P_2H_4 + 2KOH + 2H_2O = 3H_2 + 2KH_2PO_2$$
$$KH_2PO_2 + 2KOH = 2H_2 + K_3PO_4$$

5.6.6. Potenţial normal aparent redox

Intr-o soluţie care conţine speciile M^{z+} şi M^{r+}, în care $z > r$, astfel încît $z - r = t$, expresia potenţialului redox va fi următoarea:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{0,059}{t} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^{r+}}} \qquad (60)$$

Notînd cu $C_{M^{z+}}$ şi $C_{M^{r+}}$ concentraţiile moleculare ale celor două specii în soluţie, rezultă că concentraţiile lor ionice vor fi:

$$\left[M^{z+}\right] = \alpha_1 C_{M^{z+}} \text{ şi } \left[M^{r+}\right] = \alpha_2 \cdot C_{M^{r+}} \qquad (61)$$

în care α_1 şi α_2 sînt gradele de disociere ale celor două specii în soluţie. Pe baza concentraţiilor ionice se pot scrie activităţile lor:

$$a_{M^{z+}} = f_{M^{z+}} \left[M^{z+}\right] \qquad (62)$$

şi

$$a_{M^{r+}} = f_{M^{r+}} \left[M^{r+}\right]$$

Inlocuind acestea în expresia potenţialului se obţine:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0,059}{t} \lg \frac{\alpha_1 \cdot C_{M^{z+}} \cdot f_{M^{z+}}}{\alpha_2 \cdot C_{M^{r+}} \cdot f_{M^{r+}}} \qquad (63)$$

sau

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0,059}{t} \lg \frac{\alpha_1 \cdot f_{M^{z+}}}{\alpha_2 \cdot f_{M^{r+}}} + \frac{0,059}{t} \lg \frac{C_{M^{z+}}}{C_{M^{r+}}} \qquad (64)$$

Notînd:

$$\mathcal{E}_o = \mathcal{E}_o + \frac{0,059}{t} \lg \frac{\alpha \cdot f_{M^{z+}}}{\alpha \cdot f_{M^{r+}}} \qquad (65)$$

şi înlocuind se obţine

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0,059}{t} \lg \frac{C_{M^{z+}}}{C_{M^{r+}}} \qquad (66)$$

In cazul cînd $C_{M^{z+}} = C_{M^{r+}}$ se obţine $\mathcal{E} = \mathcal{E}_o$ = potenţialul normal al cuplului redox $M^{z+} + te \rightleftharpoons M^{r+}$. Se defineşte deci potenţialul normal aparent ca fiind potenţialul electrodului în cauză pentru care concentraţia molară a formei oxidate este egală cu aceea a formei reduse. Valoarea potenţialului normal aparent este în funcţie de condiţiile de lucru, ca: temperatura, gradul de aciditate al soluţie (pH-ul), prezenţa altor electroliţi etc., precum şi în funcţie de concentraţiile efective. Aceasta, deoarece în toate aceste cazuri se modifică atît gradul de disociere (în cazul cînd electrolitul nu este total disociat) cît şi tăria ionică, respectiv coeficientul de activitate, pentru forma oxidată şi forma redusă a cuplului redox. Aşa de exemplu, în funcţie de natura şi concentraţia acidului, cuplul:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

la o concentraţie a ionului dicromat de 0,1N, prezintă pentru $\mathcal{E}_o$ următoarele valori: 1,27V în soluţie HNO_3 0,1N; 1,07V în H_2SO_4 1N; 1,10V în H_2SO_4 6M; 0,99V în HCl 1M şi 1,15V în HCl 4M, iar cuplul

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

prezintă valorile: 0,15V în HCl 1N; 0,07V în HCl 0,1N; 0,4V în H_2SO_4 9N etc.

Cunoaşterea valorii potenţialului normal aparent în condiţiile de lucru este foarte importantă, deoarece este evident că puterea de oxidare sau de reducere trebuie luată nu faţă de unele condiţii teoretice, ci faţă de condiţiile experimentale în ca-

re se lucrează.

Potenţialul normal pentru tăria ionică nulă a soluţiei este determinat numai pentru foarte puţine sisteme redox şi de aceea în viitor se va nota potenţialul normal aparent al diferitelor sisteme nu cu $\mathcal{E}_0$, ci cu $\mathcal{E}_0$, specificîndu-se acolo unde este posibil şi condiţiile de aciditate sau de concentraţie.

5.6.7. Utilizarea valorii potenţialului de electrod

Valorile potenţialului de electrod sînt utilizate în studiul diverselor echilibre redox, în soluţie sau în topitură, cît şi în diverse sisteme eterogene: solid-gaz, solid-lichid, lichid-gaz, solid-solid. Astfel, cu ajutorul potenţialului de electrod se poate studia:

1 - sensul desfăşurării unei reacţii redox dintre două cupluri;
2 - fundamentarea teoretică a metodelor de obţinere a diverselor elemente şi compuşi chimici prin procese de reducere sau de oxidare;
3 - comportarea metalelor, nemetalelor sau a altor compuşi electrochimic activi faţă de apă sau alţi solvenţi;
4 - stabilitatea diverşilor electrozi în diferite sisteme;
5 - procesele de absorbţie pe diferite materiale active chimic sau electrochimic;
6 - entalpia liberă de reacţie a unui sistem redox;
7 - fundamentarea teoretică a parametrilor electrici a unei noi surse electrochimice de curent;
8 - activitatea diverselor specii ionice sau moleculare dintr-un sistem;
9 - pH-ul unei soluţii etc.

In primul rînd, potenţialul de electrod, se foloseşte pentru caracterizarea capacităţii redox a diverselor specii electrochimic active. Cu cît $\mathcal{E}^\circ$ este mai mare cu atît este mai mare capacitatea de oxidare a speciei respective, şi invers.

Capacitatea de oxidare sau reducere a unei specii, respectiv stabilirea sensului de desfăşurare a unei reacţii redox, nu depinde strict numai de valorile lui $\mathcal{E}^\circ$ a celor două specii electroactive - oxidantul şi reducătorul - ci şi de mediul de reacţie, de cinetica reacţiei şi de produşii de reacţie (în care intră şi rH-ul).

De exemplu, nu totdeauna produşii unei reacţii redox sînt cei scontaţi sau prezentaţi în tabelele semireacţiilor electrodice. Astfel, în cazul cuplurilor redox Tl^{3+}/Tl^{+} şi MnO_4^-/Mn^{2+} cu $\mathcal{E}^o \simeq 1{,}25$ V şi respectiv 1,51 V, ionul permanganat va oxida ionii de Tl^+ la Tl^{3+}, reducîndu-se la Mn^{2+}. Dar în această reacţie apare şi MnO_2 care nu disproporţionează, fiind stabil. Cuplul MnO_2/Mn^{2+} are $\mathcal{E}^o = 1{,}23$ V şi deci MnO_2 nu poate oxida ionul Tl^+. În acest caz produşii de reacţie nu vor fi Tl^{3+} şi Mn^{2+}, ci Tl^{3+} şi MnO_2.

Asociind aşadar, două cupluri redox $\mathcal{E}^o_{ox_1/red_1}$ şi $\mathcal{E}^o_{ox_2/red_2}$ există trei situaţii:

(a.) dacă $\mathcal{E}^o_{ox_1/red_1} > \mathcal{E}^o_{ox_2/red_2}$ reacţia decurge în sensul:

$$ox_1 + red_2 \longrightarrow red_1 + ox_2$$

deoarece $ox_1 > ox_2$ şi $red_2 > red_1$;

(b.) dacă $\mathcal{E}^o_{ox_1/red_1} < \mathcal{E}^o_{ox_2/red_2}$ reacţie decurge în sensul:

$$ox_2 + red_1 \longrightarrow red_2 + ox_1$$

deoarece $ox_2 > ox_1$ şi $red_1 > red_2$;

(c.) dacă cele două potenţiale de electrod au valori egale sau foarte apropiate, sistemul celor două cupluri redox este în stare de echilibru.

Cu ajutorul potenţialelor de electrod se poate determina constanta de echilibru a unei reacţii redox. Pentru exemplificare com considera în cazul general al unui sistem redox, la echilibru:

$$ox_1 + red_2 \rightleftharpoons red_1 + ox_2$$

cu

$$\mathcal{E}_{ox_1/red_1} = \mathcal{E}_{ox_2/red_2}$$ ce

corespunde celor două semireacţii electrodice:

$$ox_1 + ze^- \rightleftharpoons red_1$$

şi

$$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + te^-$$

La echilibru vom avea:

$$\mathcal{E}^o_{ox_1/red_1} - \mathcal{E}^o_{ox_2/red_2} = \frac{0{,}059}{z.t} \lg K$$

unde $K = (a_{ox_2} \cdot a_{red_2}) / (a_{red_2} \cdot a_{ox_1})$ - reprezintă cănstanta termodinamică de stabilitate, care să poată determina cu relaţia:

$$K = 10^{\frac{z \cdot t(\mathcal{E}^{\circ}_{ox_1/red_1} - \mathcal{E}^{\circ}_{ox_2/red_2})}{0,059}}$$

Conform acestei relaţii de echilibru redox va fi cu atît mai deplasat este dreapta cu cît diferenţa dintre potenţialele standard ale celor două cupluri redox este mai mare şi, deci, cu cît K are valoare mai mare. De exemplu, pentru sistemul redox: $Ce^{4+}/Ce^{3+} - Fe^{3+}/Fe^{2+}$ cu potenţialele redox 1,61 V şi respectiv 0,77 V se obţine:

$$K = 10^{\frac{1,61 - 0,77}{0,059}} = 10^{-14}$$

ceea ce demonstrează că la echilibru toţi ionii Ce^{4+} se vor reduce la Ce^{3+}, iar ionii Fe^{2+} vor fi oxidaţi la Fe^{3+}, conform reacţiei:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

In schimb, pentru sistemul redox $Fe^{3+}/Fe^{2+} - Sn^{4+}/Sn^{2+}$ cu potenţialele 0,77 V şi respectiv 0,15 V, valoarea foarte mică a lui $k = 10^{-21,08}$ demonstrează că reacţia are loc în sens invers:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

Fenomene asemănătoare stau la baza reducerii ionilor metalici din soluţie apoasă cu metale mai active, reacţii cunoscute sub denumirea de cementare sau deplasare prin contact, care au o mare aplicabilitate în tehnică. In mod asemănător, se pot explica reacţiile de obţinere a unor nemetale prin oxidarea anionilor lor de către alte nemetale mai active (mai oxidante).

Intrucît majoritatea proceselor redox au loc în soluţie apoasă sau în prezenţa aerului (de ex.: procesele de coroziune), poziţia unui electrod în raport cu electrozii: $2H^+/H_2$,Pt şi $Pt.O_2/2HO^-$ în seria electrochimică a tensiunilor este deosebit de importantă din punct de vedere teoretic şi practic.

Toţi electrozii cu potenţiale mai negative decît a electrodului de hidrogen sau oxigen sînt termodinamic nestabil în soluţii apoase sau în aer. In cazul electrozilor cu potenţialele cuprinse între electrodul de hidrogen şi cel de oxigen, reacţia de descompunere a apei, cu degazare de hidrogen, este mai puţin

probabilă. Totuşi, un asemenea electrod este termodinamic nestabil în prezenţa umidităţii şi a aerului. Stabilitatea poate fi crescută prin deplasarea aerului din sistem cu un gaz rar. În schimb, electrozii, cu potenţiale mai ridicate decît electrodul de oxigen, sînt nestabili faţă de apă - descompunînd-o cu degajare de oxigen. De exemplu, ionii Ce^{4+} din cuplu Ce^{4+}/Ce^{3+} cu $\mathcal{E}^\circ$ = = 1,61 V oxidează apa cu formare de oxigen şi ioni H^+:

$$Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ce^{3+} + O_2 + 4H^+$$

Fără îndoială că nu trebuie să se piardă din vedere faptul că toate consideraţiile teoretice făcute pe baza potenţialelor standard de electrod, ale diverselor cupluri, sînt valabile numai din punct de vedere termodinamic, în sensul că ele se limitează la indicarea posibilităţilor de deplasare a sistemului redox în sens direct sau invers. În condiţii reale, fenomenele ce apar sînt de cele mai multe ori foarte diferite de cele scontate pe baza consideraţiilor pur termodinamice. Aceste abateri sînt generate, înainte de toate, de faptul că ecuaţiile termodinamice ce exprimă potenţialul de electrod îşi pierd sensul fizic atunci cînd activităţile speciilor chimice ce participă la procesele de electrod devin infinit de mici, sub 10^{-6} mol.l^{-1}, sau cînd respectivele procese redox nu se desfăşoară în mod riguros, reversibil.

De asemenea, sînt şi alte fenomene, cum ar fi pasivarea metalelor, care nu pot fi explicate în suficientă măsură, numai pe baza fenomenelor ce decurg din interpretarea termodinamică a potenţialului de electrod.

5.6.8. Stabilitatea sistemelor redox în apă

Din expresia potenţialului redox a unui cuplu:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + (0{,}059/z) \cdot \lg [ox] / [red] \qquad (52)$$

rezultă că în cazul unui oxidant pur, cînd [red] = 0, $\mathcal{E}$ = $+\infty$ V, deoarece

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + (0{,}059/z) \cdot \lg \frac{[ox]}{0} = \mathcal{E}_0 + (0{,}059/z) \lg \infty = +\infty V,$$

Pentru o soluţie cu un reducător pur, deci [ox] = 0, $\mathcal{E} = -\infty$ V, deoarece:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + (0{,}059/z) \lg \frac{0}{[red]} = \mathcal{E}_0 + (0{,}059/z) \lg \frac{1}{[red]/0} = -\infty V.$$

Evident astfel de cazuri nu există în realitate, deoarece în soluţii, cînd potenţialul creşte sau scade sub o anumită valoare, are loc o reacţie redox între sistemul respectiv şi apă, de forma:

$$M^{z-} + nH_2O = M^{(z-2n)-} + \frac{n}{2} O_2 + 2nH^+,$$

în cazul speciilor anionice nemetalice simple şi respectiv:

$$M^{z+} + nH_2O = M^{(z-n)+} + nHO^- + \frac{n}{2} H_2$$

pentru speciile cationice sau oxoanionice metalice.

In primul caz, apa funcţionează ca reducător prin ionii HO^- şi respectiv O^{2-}, conform reacţiilor:

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+; \quad 4HO^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O; \quad 2O^{2-} - 2e^- = O_2.$$

In cel de-al doilea caz, prin ionul H^+, apa funcţionează ca oxidant conform reacţiilor:

$$2H^+ + 2e = H_2 \quad \text{şi} \quad 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-.$$

De exemplu, dacă în soluţia apoasă a ionului feric iniţial lipseşte ionul feros ($[Fe^{2+}] = 0$) potenţialul de electrod va avea valoarea $+\infty$ V, apa reducînd ionul Fe^{3+} conform reacţiei:

$$4FeCl_3 + 2H_2O = 4FeCl_2 + 4HCl + O_2$$

şi astfel va apare ionul Fe^{2+} pînă la o anumită concentraţie, la care puterea oxidantă a sistemului ajunge să egaleze puterea de reducere a apei.

Dacă într-o soluţie apoasă ar exista numai ionul feros, potenţialul de electrod ar avea valoarea $-\infty$ V, apa intervenind prin proprietăţile sale oxidante, cînd va rezulta ionul Fe^{3+}, conform reacţiei:

$$2FeCl_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)Cl_2 + H_2$$

Generarea şi creşterea concentraţiei ionului Fe^{3+} va crea un potenţial redox corespunzător cuplului:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+},$$

care va egala potenţialul redox al apei.

Deci este cu neputinţă să existe în apă soluţii de oxidanţi puri sau de reducători puri, chiar în soluţii foarte diluate.

Se ştie că oxidanţii foarte puternici descompun apa cu degajare de oxigen. De exemplu, fluorul cel mai oxidant nemetal oxidează apa conform reacţiei:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Pe cînd, reducătorii foarte puternici descompun apa cu degajare de hidrogen. Ca de exemplu metalele alcaline reduc protonul din apă conform reacţiei:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

De asemenea, un alt exemplu de soluţii în care au loc echilibrarea potenţialelor sistemului respectiv şi al apei, sînt soluţiile de Cr^{2+}_{aq} şi Cr^{3+}_{aq}:

$$2Cr^{2+}_{aq} + 2H_2O = 2Cr(OH)^{2+}_{aq} + H_2$$

In soluţii acide , aposse, sărurile cromoase reduc apa cu degajare de hidrogen, pînă cînd concentraţia în ioni de Cr^{3+}_{aq} este suficientă ca potenţialul cuplului:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + 0{,}059 \lg ([Cr^{3+}]/[Cr^{2+}])$$

să egaleze potenţialul de oxidare al apei:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o - (0{,}059/2) \lg ([H_2]/[H^+]^2).$$

Din motivele arătate, nu există soluţii aposse de reducători puri, dacă proprietăţile chimice ale soluţiei permit existenţa şi a speciei oxidate cu care va fi în echilibru. Deci nu există soluţii aposse pure de Fe^{2+}, Co^{2+}, Ce^{3+}, MnO_4^{2-}, Mn^{3+} etc.

De asemenea, nu vor exista nici soluţiile aposse de oxidanţi puri, dacă proprietăţile chimice ale soluţiilor respective (oxidant şi solvent) permit existenţa formei reduse cu care să fie în echilibru. Deci, nu există soluţii aposse pure de : Fe^{3+}, Co^{3+}, MnO_4^- sau Mn^{4+}. Astfel de soluţii formează sisteme redox, întrucît există ambele forme, adică atît forma redusă cît şi forma oxidată.

5.7. Influenţa pH-ului

Pentru sistemele redox în procesele cărora participă şi ioni ioni de hidrogen, expresia potenţialului va cuprinde şi concentraţia acestora. Astfel pentru sistemul:

$$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

avem:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0{,}095}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8 \qquad (52)$$

În cazul general al unui sistem redox de acest tip:

$$Ox + ze^- + nH^+ \rightleftharpoons red + \frac{3n}{2} H_2O$$

se poate scrie:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0,059}{z} \ln \frac{[Ox]}{[red]} \cdot [H^+]^n \qquad (53)$$

Prin dezvoltarea acestei relaţii se obţine:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{0,059n}{z} \lg [H^+] + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]} \qquad (54)$$

adică:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o - \frac{0,059 \cdot n}{z} \cdot pH + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]} \qquad (55)$$

Dacă se consideră:

$$\mathcal{E}_o - \frac{0,059 \cdot n}{z} \cdot pH = \mathcal{E}'_o \qquad (56)$$

atunci pentru aceste sisteme se obţine:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}'_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} \qquad (57)$$

Din relaţia (56) se poate observa că potenţialul normal redox, pentru aceste sisteme, depinde mult de pH, în sensul că scade odată cu scăderea acidităţii soluţiei.

Pentru sistemele redox practic ireversibile, $ox + ze^- \rightarrow red$ la care numai specia redusă participă la reacţie cu viteză măsurabilă, ca exemplu sistemul:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

expresia potenţialului de electrod va fi de forma:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o - \frac{0,059}{n} \lg [SO_3^{2-}] \qquad (58)$$

iar în cazul general:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o - \frac{0,059}{z} \lg [red] \qquad (59)$$

5.8. Exponentul redox şi rH-ul

După cum am văzut, dacă $\mathcal{E}_{(+)} > \mathcal{E}_{(-)}$ reacţia decurge în

sens direct. Cu cît diferenţa dintre $\mathcal{E}_{(+)}$ şi $\mathcal{E}_{(-)}$ este mai mare, cu atît reacţia decurge mai complet în sens direct. In multe domenii de aplicaţie, ca de exemplu, în determinări analitice cantitative sau termodinamice, reacţie trebuie să fie suficient de completă. Diferenţa dintre cele două potenţiale standard să fie mai mare de 0,3 V.

In general, potenţialul unui cuplu redox, în raport cu electrodul de hidrogen, este:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - (RT/zF)\ \ln[ox]/[red] \qquad (60)$$

In cazul în care în sistemul de reacţie intervin ionii H^+, de exemplu:

$$H_zA \rightleftharpoons zH^+ + A^- + ze^-$$

potenţialul sesizat de electrodul inert (Pt, Au sau C), introdus în mediu de reacţie, va fi:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A a_{H^+}^z}{a_{H_zA}} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_{H_zA}} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (61)$$

Potenţialul redox al sistemului de reacţie de tipul H_zA-A, întîlnit foarte des în cazul combinaţiilor organice neionizate, este funcţie de activitatea ionilor H^+ din sistem. Potenţialul standard al unui astfel de sistem corespunde pentru activităţile:

$$a_A = a_{H_zA} = a_{H^+} = 1 \qquad (62)$$

Practic se foloseşte potenţialul redox corespunzător unei anumite activităţi a ionului H^+, de exemplu, la pH = 7,00 cînd $[H^+] = 10^{-7}$.

Dacă speciile H_zA şi A au culori diferite, amestecurile lor vor prezenta diferite nuanţe, în funcţie de raportul activităţilor, respectiv al concentraţiilor celor două specii. Menţinînd constantă activitatea ionilor H^+, fiecare culoare a sistemului de reacţie corespunde la un potenţial definit al sistemului redox respectiv. Substanţele cu aceste proprietăţi sînt utilizate ca <u>indicatori redox</u>.

Puterea oxidantă sau reducătoare a unui cuplu poate fi exprimată prin intermediul cuplului de referinţă $2H^+/H_2.Pt$ (ESH) căruia îi corespunde echilibrul:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

ou potențialul:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \qquad (63)$$

în care a_{H_2} reprezintă activitatea respectiv presiunea parțială a hidrogenului (în atm). Intrucît $\mathcal{E}^0_{H^+/H_2} = 0{,}00$ V se obține:

$$\mathcal{E} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2} \qquad (64)$$

sau

$$\mathcal{E} = 2{,}303 \frac{RT}{F} (pH - \lg a_{H_2}) \qquad (65)$$

Pentru echilibrele de oxido-reducere logaritmul zecimal cu semnul schimbat al activității hidrogenului molecular este tocmai rH-ul sau exponentul redox al sistemului respectiv:

$$rH = -\lg a_{H_2} \qquad (66)$$

Deci, relația (66) devine:

$$\mathcal{E} = 2{,}303 \frac{RT}{F} (pH - 1/2rH) \qquad (67)$$

de unde:

$$rH = \frac{\frac{2{,}303\,RT}{F} pH - \mathcal{E}}{\frac{2{,}303\,RT}{2F}} \qquad (68)$$

In sistemele reducătoare, rH variază de la 0 la 28 deoarece presiunea parțială a hidrogenului variază de la 1 pînă la 10^{-28} atm.

Valoarea rH-ului este cu atît mai mică cu cît presiunea parțială reală a hidrogenului molecular sau cea corespunzătoare lui este mai mare.

CLASE DE OXIDANȚI SI REDUCATORI

Pentru scrierea ecuațiilor reacțiilor redox, trebuie cunoscute proprietățile oxidanților și ale reducătorilor.

OXIDANȚI

Drept oxidanți pot funcționa: nemetalele, cationii metalici, anioni complecși sau molecule complexe.

1. Nemetalele. Nemetalele au în stratul de valență de la patru pînă la șapte electroni, deci, pentru stabilizare magnetonică (formarea octetului) vor accepta patru, respectiv pînă la un electron (de ex.: nemetalele din gr. IV_A acceptă $4e^-$, cele din gr. V_A - $3e^-$, VI_A - $2e^-$, iar din a VII_A - $1e^-$)

Puterea oxidantă a nemetalelor scade în seria:

$$F_2 > O_3 > Cl_2 > O_2 > Br_2 > I_2 > S_{8-2} > C > Si > P_{4-2} > N_2 > Se > As$$

2. Cationii metalici. Cationii metalelor pot accepta electroni, reducîndu-se pînă la metalul liber sau o s.o. intermediară. Cu cît metalul este mai puțin activ, cu atît cationul său va fi mai oxidant. Edificator este cazul metalelor nobile și seminobile, ale căror cationi sînt oxidanți puternici, în comparație cu cei ai metalelor active, din stînga hidrogenului, care se reduc foarte greu. De exemplu, cationii metalelor din grupele I_A-III_A se reduc foarte greu, accesibilă fiind numai reducerea catodică în topitură și nicidecum în soluție apoasă.

Din punct de vedere redox cationii metalici se împart în două grupe: oxidanți care se reduc la metal liber și oxidanții redox.

Din prima grupă fac parte seria cationilor în s.o. maximă și seria cationilor în s.o. intermediară. Ultimii se pot comporta și ca reducători.

Puterea oxidantă a cationilor cu s.o. maximă scade în seria:

$$Pt^{4+} > Au^{3+} > Pd^{4+} > Hg^{2+} > Ag^{+} > Cu^{2+} \quad \text{etc.}$$

iar cei cu s.o. intermediară în seria:

$$Ag^{+} > Pd^{2+} > Hg^{+} > Pt^{2+} > Cu^{+} \quad \text{etc.}$$

In schimb, puterea oxidanților redox scad în seria:

$$Ag^{2+}/Ag^{+} > Pn^{4+}/Pd^{2+} > Tl^{3+}/Tl^{+} > Hg^{2+}/Hg_2^{2+} > Pt^{4+}/pt^{2+} > Cu^{2+}/Cu^{2} > Sn^{4+} / Sn^{2+}$$

(3.) **Molecule compuse.** Din această grupă fac parte:

- oxizii metalici şi nemetalici normali; ca de exemplu

MnO_2, PbO_2, CrO_3, WO_3, MoO_3, NO_2, ClO_2, SO_3 etc.

- peroxizii, superoxizii şi alţi compuşi cu legături peroxidice ca de exemplu:

H_2O_2, Na_2O_2, NaO_2, KO_2, CaO_4, $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2SO_5$ etc.

- halogenuri sau oxohalogenuri nemetalice şi metalice ca de exemplu:

PCl_5, SCl_6, SF_6, $POCl_3$, SO_2Cl_2, SOC_2, $COCl_2$, CrO_2Cl_2, $VOCl_3$, UO_2Cl, WF_6, $PtCl_4$ etc.

- oxidanţi organici, ca de exemplu: R-NO, $R-NO_2$, chinona, antrachinona etc.

(4.) **Anioni oxidanţi.** Din această categorie fac parte următoarele grupe de oxidanţi:

- anioni cu atom central, metal sau nemetal, în starea de oxidare maximă, ca de exemplu: MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, FeO_4^-, MoO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, IO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc.

- anioni cu atomul central, metal sau nemetal, în s.o intermediară, ca de exemplu: MnO_4^{3-}, MnO_3^{2-}, CrO_3^{2-}, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO^-, IO_3^-, SO_3^{2-}, NO_2^- etc. După cum vom vedea, aceşti anioni vor fi reducători, o parte dintre ei comportîndu-se în diverse medii ca reducători puternici.

REDUCATORI

Reducătorii se împart în următoarele grupe: metalele în s.o. zero, hidrogenul, carbonul şi unele nemetale, anionii în s.o. minimă, hidrurile metalice, cationi metalici în s.o. intermediară, diverse molecule compuse, anioni cu atom central, metal sau nemetal, în s.o. intermediară.

(1.) Metalele în s.o. zero. Metalele ca reducători, după activitate (tendinţa de a ceda electroni) formează o serie, numită seria tensiunilor electrochimice sau activităţii metalelor, în

care capacitatea reducătoare scade de la stînga la dreapta, respectiv de la Li la Pb.

(2.) Hidrogenul, carbonul și alte metale (P, Si, Se etc.). Se comportă ca agenți reducători de obicei la temperaturi ridicate. Prin cedare la electroni, în majoritatea cazurilor nemetalelor se transformă în substanțe compuse, cu legături covalente și mai rar cu legături ionice. In această grupă nu am cuprins halogenii, care cedează greu electroni. Atît ele în s.o. zero cît și combinațiile lor oxigenate se formează pe baza reacției de disproporționare sau prin oxidare electrochimică.

(3.) Anioni în s.o. minimă, cuprind combinațiile binare ale nemetalelor cu metalele. Din această grupă fac parte: hidrurile ionice (metalice), bărurile, carburile, siliciurile, fosfurile, nitrurile, sulfurile , seleniurile, halogenurile etc.

Dacă reducătorii cu anionii din aceeași grupă a sistemului periodic al elementelor, activitatea lor reducătoare crește în ordine de sus în jos în grupă. De exemplu, cu un același oxidant, iodurile se vor oxida mai ușor decît bromurile, iar acestea mai ușor decît clorurile etc. Oxidarea ionilor cu sarcină negativă poate avea loc pînă la nemetal liber, sau pînă la o s.o. mai ridicată, în funcție de activitatea oxidantului și a mediului de reacție.

Din această grupă fac parte și hidrurile covalente (nemetalice). Acestea , în comparație cu hidrurile ionice care se comportă ca reducători prin anionul H^- (LiH, NaH, BeH_2, MgH_2, BH_3. Al_2H_6 etc.) își manifestă caracterul reducător prin anionul nemetalic: ca de exemplu: X^-, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, N^{3-}, P^{3-}, As^{3-}, C^{-4}, Si^{4-} etc.

(4.) Cationii metalici în s.o. intermediară, capabili să-și mărească s.o., cum sînt de exemplu: Fe^{2+}, Cu^+, Sn^{2+}, Ce^{3+}, Hg^+ Mn^{2+}, Cr^{3+} etc. In funcție de tăria oxidantului și de natura mediului de reacție, unii dintre aceștia se pot oxida pînă la s.o. maximă sau pînă la una intermediară, de exemplu:

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + 8H^+ + 5e^-$$

(5.) Molecule compuse. Din această grupă fac parte:

- Oxizii metalici și nemetalici capabili prin generatorul de oxid de a ceda electroni, ca de exemplu: CO, NO, SO_2,

PeO, MnO, Al_2O_3, MnO_2.

- Apa oxigenată, H_2O_2, care în funcţie de natura redox partenerului şi de natura mediului de reacţie se comportă atît ca reducător cît şi ca oxidant:

- ca reducător oxidarea se face după schema:

$$O_2^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 2e \quad \text{sau} \quad 2H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 2e \text{ , iar}$$

- ca oxidant, după reacţia:

$$O_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2O^{2-} \quad \text{sau} \quad H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$$

- Reducători organici, aminele primare, secundare şi terţiare, aldehidele, cetonele, acizii (oxalic, formic, citric, tartric etc., monozaharidele şi dizaharidele, nihidrina, hidrochinonele, aminoacizii etc.

6. Anioni (oxigenaţi) cu atomul central, nemetal sau metal, în s.o. intermediară ca de exemplu: NO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ etc.

O parte din speciile moleculare sau ionice care conţin elemente (redox) în s.o. intermediară, în funcţie de proprietăţile partenerului de reacţie, se comportă ca reducători sau ca oxidanţi. Astfel SO_2 sau H_2SO_3 se comportă ca reducător faţă de O_2 sau Cl_2 şi ca oxidant faţă de H_2S, HBr sau HI. Un reducător particular este tiosulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_3$), care în funcţie de tăria oxidantului, se pot forma diferiţi produşi de oxidare. Astfel, la oxidarea lentă a tiosulfatului în mediu acid sau neutru, cu oxigen molecular, o parte din sulf se oxidează la sulf liber:

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + S + 2H^+$$

In prezenţa oxidanţilor puternici ambii atomi de sulf din ionul tiosulfat se oxidează la ionul sulfat:

$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$$

In reacţia tiosulfatului cu iodul se formează tetrationat (metodă folosită în chimia analitică la dozarea iodometrică a unor substanţe):

$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

De asemenea, toate speciile moleculare sau ionice care au atomul electroactiv în s.o. intermediară, în anumite condiţii pot suferi procese de disproporţionare sau dismutare, transformîndu-se în două specii, una cu atomul electroactiv în s.o. mai ridicată, iar cealaltă în s.o. mai coborîtă. Exemple:

$$4Na_2SO_3 \xrightleftharpoons{t^oC} 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

$$4KClO_3 \xrightleftharpoons{t^oC} 3KClO_4 + KCl$$

$$3K_2MnO_4 + H_2O \xrightleftharpoons{t^oC} 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

(sau $3MnO_4^{2-} \xrightleftharpoons{H^+} 2MnO_4^- + MnO_2$)

$$Cl_2 + 2NaOH \xrightleftharpoons{la\ rece} NaCl + NaClO + H_2O$$

$$Cl_2 + 6NaOH \xrightleftharpoons{la\ cald} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O \quad etc.$$

Stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox

In scrierea ecuaţiilor reacţiilor redox, trebuie în primul rînd să se stabilească rolul fiecărui participant la reacţie, respectiv se va stabili care este oxidantul, reducătorul şi mediul de reacţie. Apoi, în funcţie de potenţialul de electrod ale speciilor electroactive şi de natura şi concentraţia mediului de reacţie se stabilesc produşii de reacţie. Ţinînd cont de stările de oxidare ale speciilor redox implicate în reacţie se vor scrie cele două semireacţii - reacţia de reducere şi reacţia de oxidare, sub forma reacţiilor electrodice, utilizînd una dintre metodele iono-electronică, electronică sau algoritmică.

Pe baza celor două semireacţii se stabilesc coeficienţii oxidantului şi reducătorului - coeficienţii de bază sau coeficienţii principali. Acest lucru se realizează aplicînd schema bilanţului de electroni, care se bazează pe faptul că numărul de electroni cedaţi de reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni primiţi de oxidant - legea conservării sarcinilor electrice sau electroneutralizarea.

In cele din urmă se vor stabili coeficienţii celorlalte substanţe implicate în reacţie - coeficienţii secundari, respectiv pentru substanţele care participă prin procese de schimb ionic

fără schimb electronic de tip redox. In stabilirea coeficienţilor secundari, coeficienţii de bază se pot modifica, dar raportul dintre ei trebuie să rămînă constant.

Se menţionează faptul că în reacţiile redox care au loc în soluţie apoasă uneori se consumă şi o parte din apă, lucru care reiese în urma bilanţului de materiale efectuat după stabilirea coeficienţilor partenerilor de reacţie şi ai produşilor. In mod asemănător, se întîmplă şi în cazul reacţiilor redox care au loc în fază topită, în prezenţa oxoanionilor ca de exemplu: HO^-, CO_3^{2-} etc., cînd rezultă produşi în fază gazoasă ce părăsesc sistemul: $H_2O_{(v)}$, $CO_{2(g)}$ etc.

Deci, în rezolvarea ecuaţiilor redox, mai întîi trebuie să se stabilească sensul reacţiei. Acest lucru se realizează cu ajutorul potenţialelor standard de electrod, $\mathcal{E}_o$. De exemplu, pentru următoarele semireacţii, cu potenţialele de electrod:

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e$ $\quad \mathcal{E}_o = 0,771$ V

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad \mathcal{E}_o = 1,330$ V

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad \mathcal{E}_o = 1,510$ V

$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$ $\quad \mathcal{E}_o = 0,150$ V

$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + 1e$ $\quad \mathcal{E}_o = 1,610$ V

se pune întrebarea care dintre ioni pot oxida spontan ionul Fe^{2+}, dar Ce^{3+}? Se ştie că pentru o reacţie redox să aibă loc spontan trebuie ca potenţialul standard de electrod corespunzător ionului care se oxidează să fie mai mic decît a celui care se reduce. Aşadar, ionul Fe^{2+} va fi oxidat de ionii Ce^{4+} şi $Cr_2O_7^{2-}$ sau MnO_4^- în mediu acid, neputînd fi oxidat de Sn^{4+}. In mod asemănător, se poate observa că ionul Ce^{3+} nu poate fi oxidat de nici unul dintre ionii menţionaţi.

Metoda iono-electronică

Metoda iono-electronică se poate aplica la toate reacţiile redox, atît în soluţie cît şi în fază topită, excepţie făcînd reacţiile de descompunere termică (în fază solidă, lichidă sau gazoasă) şi reacţiile intramoleculare (ca de exemplu amestecurile pirotehnice).

Pentru stabilirea coeficienţilor de reacţie prin metoda iono-electronică, schimbul electronic se va face între speciile ionice sau moleculare electroactive existente în sistemul de reacţie. Deci schimbul electronic se va reprezenta prin două procese iono- sau moleculare-electronice:

- procesul de reducere al speciei oxidante, şi
- procesul de oxidare a speciei reducătoare,

cu indicarea transformărilor iono- sau moleculare-electronice care au loc, apoi, pe baza celui mai mic multiplu comun al electronilor cedaţi şi respectiv acceptaţi se vor stabili coeficienţii principali şi secundari.

Metoda prezintă avantajul determinării cu o precizie ridicată a tuturor coeficienţilor principali şi secundari. Mai mult, metoda se poate aplica chiar şi atunci cînd nu există o experienţă suficientă în stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox.

In continuare se prezintă cîteva exemple de analiză a unor reacţii redox şi punerea lor în ecuaţie prin metoda iono-electronică.

Se dă sistemul de reacţie:

(1) $$K\,MnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow ?$$

Pe baza s.o. se atribuie rolul fiecărei specii ionice: MnO_4^- - oxidantul (manganul avînd s.o. +VII), SO_3^{2-} - reducătorul (sulful avînd s.o.+IV), H^+ - mediu acid de reacţie, iar K^+, Na^+ şi SO_4^{2-} ionii compensatori.

Se ştie că, în mediul acid, oxoanionii metalici îşi pierd sfera de oxigeni adiacenţi, reducîndu-se la cationul cu s.o. minimă, stabilă. Aceasta deoarece, în prezenţa protonilor, atomii de oxigen adiacenţi trec ca molecule de apă.

Deci, reacţia de reducere a MnO_4^- se va scrie*:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

In schimb, atît oxoanionii, cît şi oxizii metalici sau nemetalici reducători (susceptibili la oxidare), în prezenţa unui oxidant în sistem apos acid, batic sau neutru, îşi vor mări sfera de oxigeni adiacenţi rezultînd un oxioanion cu o s.o. superioară, stabilă.

Deci, ionul SO_3^{2-} se va oxida la SO_4^{2-}, conform reacţiei:

* Pentru simplificare în toate reacţiile electrodice în care intervin protonii, aceştia se vor nota H^+ şi nu H_3O.

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

In acest caz schema bilanţului de electroni va fi:

$$\begin{array}{l|l} Mn^{VII}O_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ S^{IV}O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- & 5 \end{array}$$

Ecuaţia globală a reacţiei redox va fi:

$$2K\,MnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Din sistemul reacţiilor electrodice se pot stabili uşor coeficienţii secundari pentru H_2SO_4 şi H_2O:

- în reacţia de oxidare se consumă $(2 \times 8)H^+$, dar rezultă $(5 \times 2)H^+$ în reacţia reducere, deci coeficientul pentru H_2SO_4 va fi trei, corespunzător celor 6 H^+ consumaţi $(2 \times 8 - 5 \times 2 = 6)$;

- în reacţia de oxidare rezultă $(2 \times 4)H_2O$, dar se consumă (5×1) în reacţia de reducere, deci coeficientul pentru H_2O va fi tot trei, corespunzător diferenţei $(2 \times 4 - 5 \times 1 = 3)$

(2) $$K\,Mn\,O_4 + H_2O_2 + H_2O \longrightarrow ?$$

In acest exemplu avem: $Mn\,O_4^-$ - <u>oxidantul</u>, H_2O_2 prin O_2^{2-} - <u>reductorul</u> şi H_2O - mediu neutru de reacţie, iar K^+ - ionul compensator.

In prezenţa unui reducător, în sistem apos la pH = 7,00 ($a_{H^+} = a_{HO^-}$). Oxoanionii metalici îşi reduc sfera de oxigeni adiacenţi la jumătate, trecînd într-un oxid sau oxoanion amfoter - slab acid cu o s.o. inferioară, stabilă.

Deci, reacţia de reducere a ionului MnO_4^- în mediu neutru va fi:

$$MnO_4^- + H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4HO^-$$

iar ionul peroxid (O_2^{2-}) se va oxida la O_2^0:

$$2H_2O_2^{2-} = O_2 + 2H_2O + 2e^-$$

Deci bilanţul electronic al reacţiei globale este:

$$\begin{array}{l|l} \overset{VII}{Mn}O_4^- + 2H_2O + 3e^- = \overset{IV}{Mn}O_2 + 4HO^- & 2 \\ 2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O + 2e^- & 3 \end{array}$$

conform căruia se scrie reacţia:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 6H_2O_2 = 2MnO_2 + 3O_2 + 2KOH + 2H_2O$$

Intrucît, în reacţia de reducere rezultă (3 x 2 = 6) molecule de H_2O, iar în reacţia de oxidare se consumă (2 x 2 = 4), în reacţia generală apa apare ca produs de reacţie, avînd coeficientul doi (3 x 2 - 2 x 2 = 2).

(3.) $KMnO_4 + CH_2 = CH_2 + KOH \longrightarrow ?$

In această reacţie avem: MnO_4^- - oxidantul, $H_2C = CH_2$ - reducătorul şi HO^- - mediul alcalin de reacţie, iar K^+ ionul de compensare.

In mediu alcalin oxoanionii metalici nu-şi modifică sfera oxigenilor adiacenţi. Aşa de exemplu, ionul MnO_4^- se reduce la MnO_4^{2-}, comportîndu-se ca oxidant slab (reactivul Bayer), conform reacţiei:

$$\overset{VII}{Mn}O_4^- + 1e^- \underset{}{\overset{[HO^-]}{\rightleftharpoons}} \overset{VI}{Mn}O_4^{2-}$$

iar etena se oxidează la etilen-glicol (este afectată numai leg. π din dubla legătură), bilanţul electronic fiind:

$$\begin{array}{l|l} \overset{VII}{Mn}O_4^- + 1e^- = \overset{VI}{Mn}O_4^{2-} & 2 \\ H_2C{=}CH_2 + 2HO^- = H_2C(OH)-CH_2(OH) + 2e & 1 \end{array}$$

In acest caz, reacţia globală se scrie:

$$2K\,MnO_4 + H_2C{=}CH_2 + 2KOH = 2K_2\,MnO_4 + H_2C(OH)-CH_2(OH)$$

(4.) $K_2Cr_2O_7 + C_6H_5CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow ?$

In acest sistem de reacţie avem: $Cr_2O_7^{2-}$ - oxidantul $C_6H_5CH_3$ - reducătorul, H^+ - mediu acid de reacţie, iar K^+ şi SO_4^{2-} - ionii compensatori.

In mediul acid anionul $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromat) se reduce la ionul Cr^{3+} fiind un oxidant puternic, poate oxida toluenul (sau etilbenzenul), prin gruparea $-CH_3$ (respectiv $-CH_2-CH_3$) la acid benzoic conform reacţiilor electrodice de bilanţ:

$$\begin{array}{l|l} \overset{VI}{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e = 2\overset{+III}{Cr^{3+}} + 7H_2O & 1 \\ \overset{-III}{C_6H_5-CH_3} + 2H_2O = C_6H_5-COOH + 6H^+ + 6e^- & 1 \end{array}$$

Reacţia globală se scrie:

$$K_2Cr_2O_7 + C_6H_5CH_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + C_6H_5COOH + K_2SO_4 + 5H_2O$$

(5.) $KClO_3 + MnO_2 + KOH \xrightarrow{t^oC}$

In fază topită şi în prezenţa mediului alcalin ionul ClO_3^- va oxida MnO_2 la ionul MnO_4^{2-}, prezentînd următorul bilanţ electronic:

$$\begin{array}{l|l} MnO_2 + 4HO^- = MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- & 3 \\ ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6HO^- & 1 \end{array}$$

Deci reacţia globală este:

$$KClO_{3(t)} + 3MnO_{2(s)} + 6KOH_{(t)} = HCl_{(t)} + 3H_2MnO_{4(t)} + 3H_2O_{(v)}$$

(6.) $KNO_3 + Cr_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{t^oC}$

In mod asemănător, ionul NO_3^- în faza topită în prezenţa ionului CO_3^{2-} (drept mediu de reacţie), va oxida Cr_2O_3 la anionul CrO_4^{2-}, conform reacţiilor electrodice:

$$\begin{array}{l|l} Cr_2O_3 + 5CO_3^{2-} = 2\overset{III}{CrO_4^{2-}} + 5CO_2 + 6e^- & 1 \\ \overset{V}{NO_3^-} + CO_2 + 2e^- = \overset{III}{NO_2^-} + CO_2^{2-} & 3 \end{array}$$

cînd se obţine:

$$3KNO_{3(t)} + Cr_2O_{3(s)} + 2K_2CO_{3(t)} = 3KNO_{2(t)} + 2K_2CrO_{4(c)} + 2CO_{2(g)}$$

(7.) $KClO_3 + MnSO_4 + KOH \xrightarrow{t^oC}$

Dacă în sistem apos (mediu alcalin) ionul Mn^{2+} este oxidat la MnO_2, în fază topită este oxidat la anionul MnO_4^{2-}, conform reacţiilor:

$$\overset{VI}{Mn^{2+}} + 8HO^- = \overset{}{MnO_4^{2-}} + 4H_2O + 4e^- \quad \Big| 3$$

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6HO^- \quad \Big| 2$$

Conform bilanţului electronic în reacţie intră şase molecule de H_2O şi rezultă douăsprezece, respectiv intră 24 anioni HO^- şi rezultă $12HO^-$, deci per global avem:

$$2KClO_{3(c)} + 3MnSO_{4(c)} + 12\ KOH_{(c)} = 2KCl_{(c)} + 3K_2Mn\ O_{4(c)} + 3K_2SO_{4(c)} + 6H_2O_{(v)}$$

(8.) $K_2\ MnO_4 + CH_3COOH \longrightarrow$

In reacţiile de auto- oxidoreducere, numite şi reacţii de disproporţionare sau dismutare, oxoanionii metalici în mediu acid prin reacţia de reducere îşi reduc sfera oxigenilor adiacenţi la jumătate, conform bilanţului electronic:

$$\overset{VI}{MnO_4^{2-}} + 4H^+ + 2e^- = \overset{III}{MnO_2} + 2H_2O \quad \Big| 1$$

$$\overset{VI}{MnO_4^{2-}} = MnO_4^- + 1e^- \quad \Big| 2$$

Reacţia globală este:

$$3K_2MnO_4 + 4CH_3COOH = 2K\ MnO_4 + MnO_2 + 4CH_3COOK + 2H_2O$$

(9.) $H_2SO_4 + S \longrightarrow$

In sistem apos, acidul sulfuric se reduce la SO_2, iar sulful este oxidat de asemenea la SO_2, conform reacţiilor:

$$\overset{VI}{SO_4^{2-}} + 4H^+ + 2e^- = \overset{IV}{SO_2} + 2H_2O \quad \Big| 2$$

$$S^0 + 2H_2O = \overset{IV}{SO_2^-} + 4H^+ + 4e^- \quad \Big| 1$$

Deci, reacţia globală este:

$$2H_2SO_4 + S \rightleftharpoons 3SO_2 + 2H_2O$$

(10.) $HNO_3 + Zn \longrightarrow$

Oxoanionii nemetalelor în prezenţa unui reducător activ îşi reduc sfera oxigenilor adiacenţi în mod diferit, în funcţie de mediul de reacţie:

a) în sistem apos:

$$C_{H^+} > 50\%: \overset{V}{NO_3^-} + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \overset{IV}{NO_2} + 3H_2O \quad (C_{H^+} \approx 50 - 58\ \%)$$

$$C_{H^+} \approx 40\text{-}50\ \%: \overset{V}{2NO_3^-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons \overset{III}{N_2O_3} + 3H_2O$$

$$C_{H^+} \approx 20\text{-}30\ \%: \overset{V}{NO_3^-} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \overset{II}{NO} + 6H_2O$$

$$C_{H^+} \approx 5\text{-}15\ \%: 2NO_3^- + 1\,OH^+ + 8e^- \rightleftharpoons N_2O + 5H_2O$$

$$C_{H^+} \approx 1\text{-}2\ \%: 2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons \overset{0}{N_2} + 6H_2O$$

$$C_{H^+} < 0{,}1\ \%: NO_3^- + 10H^+ + 3e^- \rightleftharpoons \overset{III}{NH_4^+} + 6H_2O$$

b) în fază topită:

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2HO^- \quad \text{- în mediu bazic}$$

$$NO_3^- + CO_2 + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + CO_3^{2-} \quad \text{- în mediu de carbonat, } CO_3^{2-} \text{ (mediul alcalin)}$$

In cazul nostru, în sistem apos vom avea una din primele şase reacţii de reducere cuplată cu oxidarea zincului la Zn^{2+}, cînd se obţin reacţiile globale:

$$4HNO_3 + Zn = 2NO_2 + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$6HNO_3 + 2Zn = 1\,N_2O_3 + 2Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$$

$$8HNO_3 + 3Zn = 2NO + 3Zn(NO_3)_2 + 4H_2O$$

$$10HNO_3 + Zn = N_2O + 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O$$

$$_{12}HNO_3 + 5Zn = N_2 + {}_5Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$$

$$_{10}HNO_3 + {}_4Zn = NH_4NO_3 + {}_2Zn(NO_3)_2 + {}_5H_2O$$

Metoda electronică sau algoritmică

Metoda electronică se poate aplica la orice tip de reacţie redox, dar prezintă dezavantajul că nu permite decît stabilirea coeficienţilor principali, fără a da alte informaţii asupra sistemului de reacţie. După cum s-a mai spus, metoda electronică este indicată în stabilirea coeficienţilor reacţiilor redox de descompunere în fază solidă sau a reacţiilor intramoleculare:

1. $KClO_3 \xrightleftharpoons{t^oC} KCl + O_2$

Electronic, bilanţul se scrie:

$$\overset{V+}{Cl} + 6e^- = \overset{-I}{Cl} \quad \Big| \; 1$$

$$O^{2-} = O^o + 2e^- \quad \Big| \; 3$$

sau algoritmic:

$$KClO_3 = KCl + 3/2\ O_2 \quad \Big| \; (1)$$

$+6e^-$

$-2e^-$ (3)

cînd se obţine:

$$KClO_3 = KCl + 3/2\ O_2$$

2. $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightleftharpoons{t^o} Cr_2O_3 + H_2O + N_2$

$$(NH_4)_2Cr_2O \xrightarrow{+3e\ (1)} Cr_2O_3 + N_2^o + {}_4H_2O$$

$-6e^-$ (1)

Deci, reacţia se mai scrie:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightleftharpoons{t^o} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

$$CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \xrightarrow{t^o} N_2 + CO + H_2 + C$$

Pentru reacţiile de descompunere termică a trinitrotoluenului (TN) a acidului picric (TNP) sau o alta amestecuri pirotehnice în stabilirea coeficienţilor se indică metoda algebrică clasică.

Aceasta deoarece mecanismul reacţiei este foarte complex (reacţii statistice practic ireversibile). Astfel în cazul TNP-ului cantitatea de oxigen din moleculă nu este suficientă pentru formarea apei şi CO_2. Mai mult, presiunea şi t^o rezultată în timpul reacţiei favorizează formarea CO şi H_2.

De asemenea se formează azotul molecular. In aceste condiţii reacţia se poate scrie:

$$2Cu_3C_6H_2(NO_2)_3 \xrightarrow{t^o} +KCO + 5H_2 + 3N_2 + 2C$$

Lucrarea nr.15

INFLUENTA pH-ULUI ASUPRA REACTIILOR REDOX

1. Partea teoretică

Experimental se vor urmări cele mai întîlnite reacţii redox din punct de vedere calitativ adică, a punerii în evidenţă şi a interpretării procesului redox.

Asupra reacţiilor redox influenţează o serie de factori ca: mediu de reacţie (respectiv pH-ul soluţiei, tăria ionică prezenţa unor substanţe complexante etc.), concentraţia reactanţilor, temperatură, catalizatori etc. dintre aceşti factori se va urmări, în special, natura mediului de reacţie (pH-ul) pentru că el este acela care determină natura produşilor de reacţie şi prin urmare este absolut necesar să cunoaştem comportarea oxidanţilor şi reducătorilor în mediul acid, neutru şi bazic.

2. Partea experimentală

1. Reacţii redox în mediu acid

Pentru realizarea unui mediu acid de reacţie se foloseşte frecvent acidul sulfuric. Acidul clorhidric manifestă proprietăţi reducătoare, iar acidul azotic este un oxidant puternic fapt ce ar putea determina reacţii secundare.

a - Într-o epruvetă se introduc 3 ml $FeSO_4$ peste care se adaugă un volum egal de acid sulfuric diluat şi apoi 1 ml permanganat de potasiu. Culoarea violetă a permanganatului dispare, datorită reacţiei care are loc. Reacţia a fost scrisă şi interpretată (vezi 2.3.3).

b - Barbotînd un curent de H_2S printr-o eprubetă în care se găsesc 3 ml $KMnO_4$ şi 1 ml H_2SO_4 silusat se observă separarea sulfului coloidal şi totodată trecerea de la culoarea violetă caracteristică permanganatului, la incolor caracteristică manganului în starea de oxidare 2+, după reacţia:

$$2KMnSO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O$$

VII
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} 4H_2O \quad | 2$
$S^{2-} = S + 2e \quad | 5$

c - La 2 ml soluţie sulfit de sodiu se adaugă un volum egal de acid sulfuric diluat şi 1 ml soluţie permanganat de potasiu. Culoarea violetă a permanganatului dispare datorită reacţiei de oxido-reducere:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \quad | 2$
IV
$SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \quad | 5$

d - La 3 picături de soluţie KI se adaugă 2 ml soluţie de acid sulfuric şi 2-3 picături de iodat de potasiu. Îngălbenirea soluţiei se datoreşte formării iodului liber, conform cu reacţia

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

V
$IO_3^- + 5e + 6H^+ = I^0 + 3H_2O \quad | 1$
$I^- = I^0 + 1e \quad | 5$

Se va dovedi eliberarea ionului de reacţie prin adăugarea de soluţie de amidon.

e - Se va dovedi experimental că azotul de sodiu, în mediu acid, are proprietăţi reducătoare faţă de bicromatul de potasiu, conform reacţiei:

$$K_2Cr_2O_7 + 3NaNO_2 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3NaNO_3 + 4H_2O$$

$$\begin{array}{l} \overset{VI}{Cr_2O_7^{2-}} + 14H^+ + 6e^- = 2\overset{III}{Cr^{3+}} + 7H_2O \quad \Big| \; 2 \\ \overset{III}{NO_2^-} + H_2O = \overset{V}{NO_3^-} + 2H^+ + 2e^- \quad \Big| \; 6 \end{array} \Big| \begin{array}{l} 1 \\ 3 \end{array}$$

f - Intr-o eprubetă cu strunjitură de cupru se adaugă 2 ml acid azotic concentrat. Se observă degajarea unui gaz de culoare brun roşiatic.

$$3Cu + 8H\,NO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$\begin{array}{l} \overset{V+}{NO_3^-} + 4H^+ + 3e^- = \overset{II+}{NO} + 2H_2O \quad \Big| \; 2 \\ Cu^0 = Cu^{2+} + 2e^- \quad \Big| \; 3 \end{array}$$

Acidul azotic îndeplineşte funcţia de oxidant şi de mediu de reacţie; din cele opt molecule de acid azotic necesare în reacţie, numai două molecule joacă rol de oxidant.

2. Reacţii în mediu neutru

a - Intr-o soluţie de sulfat de cupru se introduce un cui de oţel, care a fost înainte curăţat cu hîrtie de şmirghel. După un timp se observă depunerea cuprului metalic pe suprafaţa cuiului. Reacţia se petrece astfel:

$$Cu\,SO_4 + Fe = Fe\,SO_4 + Cu$$

b - La 3 ml soluţie de iodură de potasiu se adaugă un volum egal de apă de clor. Se observă colorarea soluţiei în galben brun datorită formării iodului.

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

c - Peste 5 ml apă de hidrogen sulfurat se adaugă cu picătura apă de brom. Se observă decolorarea şi tulburarea soluţiei datorită separării sulfului.

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

d - Peste 2 ml soluţie de sulfit de sodiu se adaugă cîteva picături de permanganat de potasiu. Se va observa trecerea culorii de la violet la brun-roşcat reducerii ionului de permanganat la bioxid de mangan, care se depune:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$\overset{VII}{MnO_4^-} + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4HO^- \quad | \times 2$$
$$\overset{VI+}{SO_3^{2-}} + 2HO^- = SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \quad | \times 3$$

c - La trei picături soluție de permanganat de potasiu se adaugă cîteva picături de soluție de sulfat de mangan. Se va observa depunerea bioxidului de mangan brun-roșcat.

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

$$\overset{VII}{MnO_4^-} + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O \quad | \times 2$$
$$Mn^{2+} + 2H_2O = \overset{IV}{MnO_2} + 4H^+ + 2e^- \quad | \times 3$$

3. Reacții în mediu alcalin

Pentru realizarea mediului alcalin se utilizează soluțiile hidroxizilor metalelor alcaline.

a - La 1 ml soluție cromit de sodiu se adaugă un volum egal de hidroxid alcalin 3 ml apă de brom. După încălzirea soluției se observă trecerea culorii verzi, datorită cromitului, la galben datorită formării cromatului.

$$2NaCrO_2 + 3Br_2 + 8NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 4H_2O$$

$$\overset{III}{CrO_2^-} + 4HO^- = \overset{VI}{CrO_4^{2-}} + 2H_2O + 3e^- \quad | \times 2$$
$$Br_2 + 2e^- = 2Br \quad | \times 3$$

b - La o soluție de clorură de mangan se adaugă o soluție de hidroxid de sodiu și apoi apă de brom. Se observă apariția culorii verzi, datorită formării manganatului. Ecuația reacției va fi:

$$MnCl_2 + 2Br_2 + 8NaOH = Na_2MnO_4 + 4NaBr + 2NaCl + 4H_2O$$

$$Mn^{2+} + 8HO^- = \overset{VI+}{MnO_4^{2-}} + 4e + 4H_2O \quad | \times 2 \quad | \times 1$$
$$Br_2 + 2e = 2Br^- \quad | \times 4 \quad | \times 2$$

c - La o soluție de permanganat de potasiu se adaugă cîteva picături soluție de sulfit de sodiu și se alcalinizează mediul de reacție cu soluție de hidroxid de sodiu. Are loc următoarea reacție de oxido-reducere:

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2NaOH = K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$\overset{VII}{Mn}O_4^- + 1e^- = \overset{VI}{Mn}O_4^{2-} \quad \Big| \; 2$$

$$\overset{IV}{SO_3^{2-}} + 2OH^- = \overset{VI}{SO_4^{2-}} + H_2O + 2e^- \quad \Big| \; 1$$

d - se va încălzi la fierbere, într-o eprubetă 2 ml sulfat de mangan cu soluţie de hidroxid de potasiu în exces şi cu 2 ml apă de brom, în prezenţa cîtorva picături de soluţie de sulfat de cupru drept catalizator. Datorită reacţiei redox se observă trecerea de la incolor (sau slab roz) a soluţiei de mangan (II) la verde, caracteristică manganului.

Lucrarea nr.16

PROPRIETATI REDOX ALE APEI OXIGENATE

1. Partea teoretică

H_2O_2 prezintă proprietăţi oxidante, dar şi reducătoare. Cele oxidante sînt foarte puternice, iar cele reducătoare foarte slabe. Ele se manifestă atît în mediu acid cît şi în mediu bazic.

A. Proprietăţile redox la H_2O_2, în mediu acid

1. acţiunea oxidantă:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = 1,77 \text{ V}$$

2. acţiunea reducătoare

$$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = -0,693 \text{ V}$$

sau

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2 \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = 0,693 \text{ V}$$

B. Proprietăţile redox la H_2O_2 în mediu bazic

1. acţiunea oxidantă:

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3HO^- \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = 0,88 \text{ V}$$

2. acţiunea reducătoare:

$$HO_2^- + HO^- = O_2 + H_2O + 2e^- \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = 0,084 \text{ V}$$

sau

$$O_2 + H_2O + 2e^- = HO_2^- + HO^- \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = -0,084\text{V} \ldots -0,314\text{V}$$

(valori diferite)

Dacă între H_2O_2 şi un alt reactiv sînt posibile reacţii alternative (diferite reacţii), atunci are loc reacţia ce conduce la cea mai mare scădere în energia liberă a sistemului ca întreg. Cursul unei reacţii între H_2O_2 şi un alt reactiv este determinat prin urmare, de natura reactivului, de stabilitatea produşilor finali, cît şi de concentraţia, pH-ul şi temperatura soluţiei în care are loc reacţia.

Uneori o variaţie mică a pH-ului mediului aduce o inversare a comportării redox a H_2O_2.

Ex.: $I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$: la pH = 1; H_2O_2: oxidant

$2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O$: la pH=2; H_2O_2: reducător

Exemple:

A.1. Acţiunea oxidantă a H_2O_2 în mediu acid

H_2O_2: reacţionează cu HX (hidracizii)

H_2O_2 cu Cl_2, Br_2 (în soluţie acidă) $\longrightarrow 2HX + O_2$

$$2HX + H_2O_2 = X_2 + 2H_2O$$

HX, HI, H_2S

Concret:

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O$$

(dimpotrivă, în mediu HO^- are loc reducerea I_2).

Un exces de H_2O_2 oxidează I_2 la HIO_3:

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

$$H_2S + H_2O_2 = S + H_2O$$

(în soluţii alcaline : $H_2S \xrightarrow{H_2O_2} H_2SO_4$...)

$NH_3 + 3H_2O_2 = HNO_2 + 4H_2O$, în continuare la HNO_3

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

$$H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + H_2O$$

H_2O_2: oxidează sulfiţii, seleniţii, fosfiţii, arseniţii şi alţii în mediu acid.

H_2O_2: oxidează NO_2, N_2H_4, NH_2OH

$$NH_2OH + 3H_2O_2 = HNO_3 + 4H_2O$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$

$2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2H^+ = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O$

A.2. Acţiunea reducătoare a H_2O_2 în mediu acid

H_2O_2: reacţionează cu Cl_2 şi Br_2 (în mediu acid)

$Cl_2 + H_2O_2 = HCl + \frac{1}{2} O_2$

$HClO + H_2O_2 = HCl + O_2 + H_2O$

$2HBrO_3 + 5H_2O_2 = Br_2 + 5O_2 + 6H_2O$

H_2O_2: este descompusă de HIO_3. Excesul de H_2O_2 reface HIO_3:

$2HIO_3 + 5H_2O_2 = I_2 + 5O_2 + 6H_2O$

respectiv:

$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$

$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$

$2Cl^{4+} + H_2O_2 = 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+$

B.1. Acţiunea oxidantă a H_2O_2 în mediu bazic. O serie de metale în stări inferioare de oxidare sînt oxidate la stări superioare de către H_2O_2.

Exemple:

Cr(III) → Cr (VI)

Mn (II) → Mn (IV)

Sn (II) → Sn (IV)

Ce (II) → Ce (IV)

$- Cr^{3+} + 6HO^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$ sau $[Cr(OH)_4(OH_2)_2]^-$

$2[Cr^{III}(OH)_4(OH_2)_2]^- + 3H_2O_2 + 2HO^- = 2Cr^{VI}O_4^{2-} + KH_2O$

sau:

$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10KOH + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 8H_2O$

$\Rightarrow Mn^{2+} + 2HO^- = Mn(OH)_2$

$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = MnO_2 \cdot \underset{\downarrow}{X}H_2O + H_2O$

I

sau:

$$MnSO_4 + H_2O_2 + 2NaOH = MnO_2 \cdot \underset{\substack{\downarrow \\ 2}}{X}H_2O + Na_2SO_4$$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2HO^- = MnO_2 \cdot H_2O + H_2O$$

B.2. Acţiunea reducătoare a H_2O_2 în mediu bazic.

Dacă în mediu acid, I^- este oxidat la I_2, în stări cît mai înalte de oxidare, de către H_2O_2, în mediu alcalin:

H_2O_2 reduce I_2 (...HIO...)

- H_2O_2 acţionează ca reducător asupra soluţiei de NaClO, NaBrO şi asupra soluţiei de NaClO,

$$NaClO + H_2O_2 = NaCl + O_2 + H_2O$$

$$NaBrO + H_2O_2 = NaBr + O_2 + H_2O$$

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + O_2 + H_2O$$

- $KIO_4 + H_2O_2 = KIO_3 + O_2 + H_2O$

- $2Fe^{3+} + H_2O_2 + 2HO^- = 2Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O$

- $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + O_2 + H_2O$

- $Au_2O_3 + 3H_2O_2 = 2Au + 3O_2 + 3H_2O$

- $2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + H_2O$

2. <u>Materiale şi substanţe necesare</u>

Statice cu 20 eprubete. Strujitură de cupru, cuie de oţel, hîrtie de şmirghel, aparat cu hidrogen sulfurat. Soluţii de sulfat feros (1 m), permanganat de potasiu (0,1 n), sulfit de sodiu(1 n), iodură de potasiu (0,1 n), iodat de potasiu (0,2 n), azotat de potasiu (1 n), bicromat de potasiu (2 n), sulfat de cupru (0,5 n), sulfat de mangan (1 n), clorură de mangan (1 n), clorură ferică (1 n), apă de clor, apă de brom, apă de hidrogen sulfurat, soluţie de cromit, soluţie de amidon.

Pentru prepararea soluţiei de cromit se procedează astfel: se dizolvă 8,9 g clorură cromică (sau 16,5 g alaun de crom şi potasiu) în 50 ml apă distilată. Soluţiei obţinute i se adaugă la fierbere 10 ml soluţie de amoniac 25 %. Precipitatul format se filtrează şi se spală pe filtru cu apă fierbinte pînă la îndepăr-

terea Cl^- sau SO_4^{2-}. Precipitatul se dizolvă în 10 ml soluţie 40% de hidroxid de sodiu şi se diluează la 1 litru.

Soluţia de amidon se prepară astfel: se cîntăreşc 0,5 g amidon solubil peste care se adaugă 1 ml apă rece. Suspensia obţinută se adaugă la 95 ml apă care fierbe. Pentru stabilizarea soluţiei se adaugă cîteva cristale de HgI_2 sau acid salicilic.

a. Proprietăţile oxidante de H_2O_2

Proprietăţile oxidante ale apei oxigenate se explică pe baza următorului mecanism de reacţie:

$$H_2O_2 + 2e^- = H_2O + O^{2-}$$

Caracterul oxidant al apei oxigenate se manifestă atît în mediu acid, cît şi cel neurru şi bazic.

1. Caracter oxidant al H_2O_2 în mediu acid

La o soluţie proaspăt preparată de $FeSO_4$ acidulată cu H_2SO_4 diluat se adaugă o soluţie de H_2O_2. Se observă trecerea culorii de la verde la galben, care se explică pe baza reacţiei:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e^- \quad | 2$$

$$H_2O_2 + 2e + H^+ = 2H_2O \quad | 1$$

Prezenţa ionului de fier poate fi pusă în evidenţă cu ajutoajutorul unei soluţii de sulfocianură de amoniu - cînd se obţine trisulfocianura de fier intens colorată în roşu sînge.

2. Caracter oxidant al H_2O_2 în mediu neutru

Intr-o soluţie de acetat sau azotat de plumb se trece un curent de H_2S , se observă formarea PbS neagră. Peste aceastăă suspensie se adaugă apoi H_2O_2 şi se încălzeşte uşor. Se va observa trecerea culorii negre în alb datorită formării $PbSO_4$ precipitat alb.

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$S^{2-} + 4H_2O = \overset{VI+}{SO_4}{}^{2-} + 8e^- + 8H^+ \quad | 2 \quad | 1$$

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O \quad | 8 \quad | 4$$

3. Caracter oxidant al H_2O_2 în mediu bazic

La o soluţie alcalină de $KCrO_2$ se adaugă H_2O_2. Se observă la încălzire trecerea culorii de la verde intens la galben

$$2KCrO_2 + 2KOH + 3H_2O_2 = 2K_2CrO_4 + 4H_2O$$

$$\overset{III+}{CrO_2} + 4OH^- = \overset{VI+}{CrO_4^{2-}} + 3e + 2H_2O \quad \Big|2$$

$$H_2O_2 + 2e^- = 2HO^- \quad \Big|3$$

b. Proprietăţile reducătoare ale H_2O_2

Proprietăţile reducătoare ale apei oxigenate se explică pe baza următorului mecanism de reacţie:

$$H_2O_2 = 2H^+ + O_2 + 2e^-$$

De asemenea şi caracterul reducător al apei oxigenate se manifestă atît în mediul acid cît şi în cel neutru şi bazic.

1. Caracter reducător al H_2O_2 în mediul acid

Intr-o eprubetă se toarnă 1 ml soluţie $KMnO_4$, 2 ml H_2SO_4 diluat şi 2 ml H_2O_2. Se observă decolorarea soluţiei violete

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2 + K_2SO_4$$

$$\overset{VII+}{MnO_4^-} + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \Big|2$$

$$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \Big|5$$

2. Caracter reducător al H_2O_2 în mediu neutru

La adăugarea a cîteva picături de apă oxigenată la o soluţie de $KMnO_4$ se observă decolorarea soluţiei violete şi apariţia unui precipitat brun de MnO_2.

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O$$

$$\overset{VII+}{MnO_4^-} + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- \quad \Big|2$$

$$H_2O_2 + 2OH^- = 2H_2O + O_2 + 2e^- \quad \Big|3$$

3. Caracter reducător al H_2O_2 în mediu bazic

Într-o eprubetă cu o soluţie alcalinizată de $AgNO_3$ se introduce o soluţie de H_2O_2. Se observă apariţia unui precipitat negru de Ag.

$$2AgNO_3 + H_2O_2 + 2KOH = 2Ag + 2KNO_3 + 2H_2O + O_2$$

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0 \quad | \ 2$$
$$H_2O_2 + 2OH^- = 2H_2O + O_2 + 2e \quad | \ 1$$

Lucrarea nr. 17

SERIA ACTIVITATII METALELOR (SERIA TENSIUNILOR)

I. Partea teoretică

Prin aranjarea metalelor şi a hidrogenului într-un şir, în ordinea descrescătoare a capacităţii lor de a ceda electroni, rezultă aşa numită serie a activităţii metalelor sau serie a tensiunilor : Li,K,Ba,Ca,Na,Mg,Al,Mn,Zn,Cr,Fe,Co,Ni,Mo,Sn,Pb H Cu,Ag,Hg,Pt,Ta,Au.

Pe baza acestei serii se pot face următoarele observaţii importante:

a. Atomii fiecărui metal dislocuiesc atomii tuturor metalelor care îi urmează în serie, din soluţiile sărurilor lor, adică reduc ionii acestora cu cedîndu-le electroni, transformîndu-seprin aceasta ei înşişi în ioni. După poziţia reciprocă a metalelor în seria activităţii se poate prevedea posibilitatea desfăşurării unor astfel de reacţii (cementarea). De exemplu, prin introducerea unei plăcuţe de zinc sau tablă zincată într-o soluţie de azotat de bismut sau acetat de blumb sînt posibile reacţiile:

$$3Zn + 2Bi(NO_3)_3 = 2Bi + 3Zn(NO_3)_2$$
$$Zn + Pb(CH_3COO)_2 = Pb + Zn(CH_3COO)_2$$

datorită plasării zincului înaintea Pb şi a Bi. Reacţiile de mai sus sînt cunoscute sub denumirea de pomul lui Saturn. Din aceleaşi considerente are loc şi reacţia de obţinerea a cuprului:

$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

b. Numai metalele aflate în stînga hidrogenului eliberează hidrogen în contact cu acizii, de exemplu:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Metalele care urmează după hidrogen în seria de activitate nu se comportă în acest fel; ele reacţionează numai cu acizii oxigenaţi pe care îi pot reduce (se reduce oxoanionul), de exemplu cuprul, argintul şi altele cu acidul azotic sau cu acidul sulfuric, ambii concentraţi, rezultă săruri ale Cu(II) sau Ag(I) şi se degajă NO_2 şi respectiv SO_2.

Fiecare metal din seria tensiunilor este caracterizat prin aşa numitul potenţial de electrod standard (sau normal) $^{\circ}$, care este o măsură a capicităţii de reducere sau oxidare a speciilor electrochimic active ale acestora, funcţie de tendinţa lor de a accepta sau ceda electroni (tabelul nr. 17).

Valoarea potenţialului de electrod a unui metal se determină cu ajutorul unui montaj electric (figura 102), care cuprinde electrodul de măsurat (metalul în cauză), electrodul de referinţă (ENH electrodul normal de hidrogen sau ESC - electrodul saturat de calomel) imersate în soluţia de electrolit a ionilor săi şi legate în circuitul exterior la aparate de măsură (voltmetre electronice)

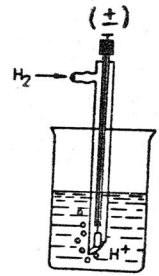


Fig.101. Electrodul standard de hidrogen.

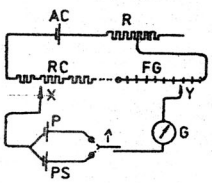


Fig.102. Schema electrică a montajului de măsurare a potenţialului de electrod.

Electrodul normal de hidrogen reprezintă o construcţie specială care în condiţii standard (t = 25°C, p = 1 atm), reprezintă un electrod din platină imersată într-o soluţie de acid cu activitatea $a_{H^+} = 1$ M, peste care se barbotează hidrogen la p=1atm.

2. Partea experimentală

Se vor executa experienţele legate de procesul de cementare, respectiv "pomul lui Saturn" şi obţinerea şlamului de cupru. In acest sens, se vor prepara soluţii 1M de azotat de bismut, acetat de plumb (slab acidulate cu acizii de bază pentru a înlătura hidroliza) şi sulfat de cupru 0,5 M. In primele două soluţii se vor introduce table din zinc sau zincate tăiate sub formă de ramuri, iar în a treia se va introduce cuie sau span de fier.

In soluţie de $ZnCl_2$ 1M se va determina potenţialul de electrod al zincului.

3. Rezultate şi discuţii

Se vor nota condiţiile de lucru şi toate observaţiile făcute asupra determinărilor.

Lucrarea nr. 18

REALIZAREA UNEI PILE ELECTRICE

Prin element galvanic sau sursă electrochimică de curent se înţelege o sursă generatoare de curent electric, printr-un proces chimic la care participă un electrolit. Aceasta se realizează prin asocierea a doi electrozi de potenţial diferit. Contactul electric al electrozilor în interiorul pilei are loc prin intermediul unui electrolit compatibil. Cînd electrozii sînt uniţi în exteriorul pilei printr-un conductor electric, prin acesta trece un curent electric, adică circulă electroni de la polul negativ la cel pozitiv. La electrodul al cărui potenţial este mai scăzut se vor produce electroni şi acesta va fi polul negativ; la electrodul cu potenţial mai ridicat va avea loc un consum de electroni, acesta fiind polul pozitiv.

Electrodul 1 $\quad Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + ze^- E_1$

Electrodul 2 $\quad Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + ze^- E_2$ $\qquad$ unde $E_1 < E_2$

Reacţia globală a procesului va fi :

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$$

După cum s-a mai spus, la suprafaţa de contact dintre fiecare din cei doi conductori electronici şi electrolitul din jurul său se stabileşte o diferenţă de potenţial, numită potenţial de electrod. Suma algebrică a potenţialelor celor doi electrozi reprezintă forţa electromotoare (FEM) a pilei, $\mathcal{E}_0$.

Există diverse tipuri de elemente galvanice. După modul de funcţionare acestea se clasifică în: primare (sau galvanice), secundare (sau acumulatori, semicombustie (metal-aer sau halogen) şi de combustie. Atît cele primare cît şi cele secundare pot fi clasice (convenţionale) sau exotice (sau neconvenţionale).

Una dintre pilele secundare (cu reîncărcare) cu o construcţie simplă este pila Daniel-Iacobi. Aceasta se compune din două vase unite printr-o punte electrolitică sau un singur vas despărţit în două compartimente cu o diafragmă (material poros - capabil de schimb ionic). Intr-un vas sau compartiment se găseşte soluţie diluată de acid sulfuric sau soluţie diluată de sulfat de zinc slab acidulată în care se găseşte imersat un electrod din zinc pur amalgamat, iar în celălalt vas sau compartiment se găseşte o soluţie suprasaturată de sulfat de cupru în care este imersat un electrod din cupru. Electrodul de zinc formează borna negativă sau anodul, iar cuprul borna pozitivă sau catodul.

Cea mai populară pilă primară este pila Leclanche, descoperită în anul 1960 de ing. francez G. Leclanche şi modernizată în formă comercială de Gassner în anul 1987. In prezent, datorită costului de fabricaţie foarte scăzut în comparaţie cu alte surse, ea se produce în lume de ordinul bilioanelor de bucăţi. Un element Leclanche constă dintr-un pahar din zinc amalgamat(în formă cilindrică sau paralelipipedică) care joacă rol de container şi de anod şi un aglomerat catodic (amestec catodic) brichetat imersat într-un electrolit gelifiat. Amestecul catodic consta din MnO_2(80%) şi mase carbonice (negru de fum acetilenic 12% şi grafit 8%),care au rolul de colector de curent, în care se găseşte un creion din grafit care joacă , de asemenea,rol de colector de curent şi bornă catodică. Ca electrolit se utilizează soluţii saline de NH_4Cl 15-20% şi $ZnCl_2$ 10-15% gelifiate cu mase amidonoase. Pentru fixarea şi centrarea catodului în celulă se folosesc rondele din carton sau mase plastice.

2. Materiale şi aparate

In vederea confecţionării celor două elemente galvanice şi a testării lor avem nevoie de următoarele materiale şi aparate: electrozi din zinc, cupru, grafit, pahare din zinc, apă distilată, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, NH_4Cl, $ZnCl_2$, H_2SO_4, amidon, rondele din carton, pahare Berzelius,

pipete, punte electrolitică din "agar-agar", KCl, MnO_2, grafit, negru de fum, $HgCl_2$, cleme de contact, fişe, voltmetru, ampermetru de precizie cutie cu rezistenţe de 2,5 , 3 , 5 , 10 , 25 , 50 , 100 ohmi, hîrtie milimetrică, cronometru.

3. Procedeu experimental

Se vor construi cele două celule după modul descris în partea teoretică, cu precizarea că amestecul catodic se va presa în jurul creionului din grafit într-un săculeţ din tricot din fir poliamidic. Apoi acesta se va imersa în electrolitul gelifiat din paharul anodic de zinc. După asamblarea celor două elemente, acestea vor fi incluse în schema electrică de testare, care cuprinde un voltmetru de precizie (în paralel), un ampermetru de precizie legat în serie cu rezistenţele de descărcare. Mai întîi se citeşte forţa electromotoare, apoi curentul de scurtcircuit (pentru determinarea rezistenţei interne a celulei) şi în cele din urmă tensiunea sau curentul de descărcare pentru evaluarea capacităţii de descarcare a pilei.

4. Rezultate şi discuţii

Se vor nota condiţiile de lucru, caracteristicile electrice şi constructive ale celor două celule şi se vor reprezenta grafic tensiunea sau intensitatea de descărcare în timpul descărcării pe o rezistenţă exterioară. Se va indica polaritaea fiecărui electrod, ecuaţiile semireacţiilor electrodice şi ecuaţia reacţiei globale care au loc atunci cînd funcţionează pila. Să se evalueze teoretic forţa forţa electromotoare a celulelor şi să se compare cu cea experimentală. Considerînd că reacţia atinge echilibrul să se calculeze constanta de echilibru corespunzătoare şi să se explice semnificaţia valorii găsite. Se va propune un nou sistem electrochimic capabil de a genera curent electric. Se vor nota reacţiile electrodice şi se va calcula forţa electrolmotoare a pilei propuse.

5. Concluzii

Se vor nota concluziile privind rezultatele lucrării experimentale efectuate de fiecare student.

Masele atomice ale celor 104 elemente

Element	Simbol	Masă atomică	Element	Simbol	Masă atomică
Actiniu	Ac	(227)	Kripton	Kr	83,80
Aluminiu	Al	26,9815	Kurceatoviu	Kh	(260)
Americiu	Am	(243)	Lawrenciu	Lr	(257)
Antimoniu	Sb	121,75	Lantan	La	138,91
Argint	Ag	107,87	Litiu	Li	6,939
Argon	Ar	39,948	Luteţiu	Lu	174,97
Arsen	As	74,9216	Magneziu	Mg	24,312
Astatiniu	At	(210)	Mangan	Mn	54,9380
Aur	Au	196,967	Mendeleeviu	Md	(256)
Azot	N	14,0067	Mercur	Hg	200,59
Bariu	Ba	137,34	Molibden	Mo	95,94
Berkeliu	Bk	(249)	Neodim	Nd	144,24
Beriliu	Be	9,0122	Neon	Ne	20,183
Bismut	Bi	208,980	Neptuniu	Np	(237)
Bor	B	10,811	Nichel	Ni	58,71
Brom	Br	79,909	Niobiu	Nb	92,906
Cadmiu	Cd	112,40	Nobeliu	No	(254)
Calciu	Ca	40,08	Osmiu	Os	190,2
Californiu	Cf	(251)	Oxigen	O	15,9994
Carbon	C	12,01115	Paladiu	Pd	106,4
Ceriu	Ce	140,12	Platina	Pt	195,09
Cesiu	Cs	132,905	Plumb	Pb	207,19
Clor	Cl	35,453	Plutoniu	Pu	(242)
Cobalt	Co	58,9332	Poloniu	Po	(210)
Crom	Cr	51,996	Potasiu	K	39,102
Cupru	Cu	63,54	Prascodim	Pr	140,907
Curiu	Cm	(247)	Prometiu	Pm	(147)
Dysprosiu	Dy	162,50	Protactiniu	Pa	(231)
Einsteiniu	Es	(254)	Radiu	Ra	(226)
Erbiu	Er	167,26	Radon	Rn	(222)
Europiu	Eu	151,96	Reniu	Re	186,2
Fier	Fe	55,847	Rodiu	Rh	102,905
Fermiu	Fm	(253)	Rubidiu	Rb	85,47
Fluor	F	18,9984	Ruteniu	Ru	101,07
Fosfor	P	30,9738	Samariu	Sm	150,35
Franciu	Fr	(223)	Scandiu	Sc	44,956
Gadoliniu	Gd	157,25	Seleniu	Se	78,96
Galiu	Ga	69,72	Siliciu	Si	28,086
Germaniu	Ge	72,59	Sodiu	Na	22,9898
Hafniu	Hf	178,49	Staniu	Sn	118,69
Heliu	He	4,0026	Stronţiu	Sr	87,62
Hidrogen	H	1,00797	Sulf	S	32,064
Holmiu	Ho	164,930	Taliu	Tl	204,37
Indiu	In	114,82	Tantal	Ta	180,948
Iod	I	126,9044	Tecneţiu	Tc	98,9062
Iridiu	Ir	192,2	Telur	Te	127,60
Terbiu	Tb	158,924	Wolfram	W	183,85
Titan	Ti	47,90	Xenon	Xe	131,30
Toriu	Th	232,038	Yterbiu	Yb	173,04
Tulium	Tm	168,934	Ytriu	Y	88,905
Uraniu	U	238,03	Zinc	Zn	65,37
Vanadiu	V	50,942	Zirconiu	Zr	91,22

( ) reprezintă numărul de masă al celui mai stabil izotop cunoscut.

I. Soluţii de acizi şi baze

SOLUŢII	Masa moleculară a substanţei dizolvate	Corelaţia dintre N	Corelaţia dintre M	Mod de preparare (Alte indicaţii)
HCl conc.	36,462	12	12	(C = 37,23% ; d = 1,19)
HCl 2 *N*		2	2	166,6 cm³ HCl conc. (d = 1,19) se diluează cu apă distilată la 1 litru.
HCl 0,1*N*		0,1	0,1	8,33 cm³ HCl conc. (d = 1,19) se diluează cu apă distilată la 1 litru.
H_2SO_4 conc.	98,077	36	18	(C = 95,6% ; d = 1,84)
H_2SO_4 20%		4	2	111 cm³ H_2SO_4 conc. (d = 1,84) se adaugă cu atenţie la 889 cm³ apă distilată. (22°C).
H_2SO_4 2*N*		2	1	55 cm³ H_2SO_4 conc. (d = 1,84) se adaugă cu atenţie la 945 cm³ apă distilată. (22°C).
HNO_3 conc.	63,003	16	16	(C = 69,8% ; d = 1,42)
HNO_3 2*N*		2	2	125 cm³ HNO_3 conc. (d = 1,42) se diluează cu apă distilată la 1 litru.
CH_3COOH 70%	60,052	12	12	(d = 1,07)
CH_3COOH glacial		17	17	(C = 99,5% ; d = 1,05)
CH_3COOH 2*N*		2	2	117 cm³ CH_3COOH glacial (d = 1,05) se diluează cu apă distilată la 1 litru.
HF 40%	20,006	20	20	(d = 1,13)
$HClO_4$ 60%	100,458	9	9	(d = 1,54)
H_3PO_4 70%	97,995	11	3,66	(d = 1,53)
Acid formic 98%	46,025	25	25	(d = 1,22)
NaOH 20%	39,997	6	6	(d = 1,22)
NaOH 2*N*		2	2	80 g NaOH se dizolvă în apă distilată, apoi se diluează la 1 litru.
NaOH 0,1*N*		0,1	0,1	4 g (3,9994 g) NaOH se dizolvă în apă distilată, apoi se diluează la 1 litru.
KOH 26,8%	56,109	6	6	(d = 1,255)
KOH 2*N*		2	2	112 g KOH se dizolvă în apă distilată, apoi se diluează la 1 litru.
NH_3 conc.	17,030	13	13	(C = 25% ; d = 0,907)
NH_3 2*N*		2	2	150 cm³ NH_3 25% (d = 0,907) se diluează cu apă distilată la 1 litru.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Anexa 2

Seria potențialelor electrice

K | Ca | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Sn | Pb | H | Cu | Hg | Ag | Pt | Au

Legendă

Număr atomic (Z) — 8 — O — Simbolul elementului chimic

Denumirea elementului chimic — OXIGEN — 15,9994 — Masa atomică

GRUPA / PERIOADA	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	1 H HIDROGEN 1,0080																	2 He HELIU 4,0026
2	3 Li LITIU 6,941	4 Be BERILIU 9,0218											5 B BOR 10,81	6 C CARBON 12,011	7 N AZOT 14,0067	8 O OXIGEN 15,9994	9 F FLUOR 18,9984	10 Ne NEON 20,179
3	11 Na SODIU 22,9898	12 Mg MAGNEZIU 24,305											13 Al ALUMINIU 26,9815	14 Si SILICIU 28,086	15 P FOSFOR 30,9738	16 S SULF 32,06	17 Cl CLOR 35,453	18 Ar ARGON 39,948
4	19 K POTASIU 39,102	20 Ca CALCIU 40,08	21 Sc SCANDIU 44,9559	22 Ti TITAN 47,90	23 V VANADIU 50,9414	24 Cr CROM 51,996	25 Mn MANGAN 54,9380	26 Fe FIER 55,847	27 Co COBALT 58,9332	28 Ni NICHEL 58,71	29 Cu CUPRU 63,546	30 Zn ZINC 65,37	31 Ga GALIU 69,72	32 Ge GERMANIU 72,59	33 As ARSEN 74,9216	34 Se SELENIU 78,96	35 Br BROM 79,904	36 Kr KRIPTON 83,80
5	37 Rb RUBIDIU 85,4678	38 Sr STRONȚIU 87,62	39 Y YTRIU 88,9059	40 Zr ZIRCONIU 91,22	41 Nb NIOBIU 92,9064	42 Mo MOLIBDEN 95,94	43 Tc TECHNEȚIU 98,9062	44 Ru RUTENIU 101,07	45 Rh RODIU 102,9055	46 Pd PALADIU 106,4	47 Ag ARGINT 107,868	48 Cd CADMIU 112,40	49 In INDIU 114,82	50 Sn STANIU 118,69	51 Sb ANTIMONIU 121,75	52 Te TELUR 127,60	53 I IOD 126,9045	54 Xe XENON 131,30
6	55 Cs CESIU 132,9055	56 Ba DARIU 137,34	57 La* LANTAN 138,9055	72 Hf HAFNIU 178,49	73 Ta TANTAL 180,9479	74 W WOLFRAM 183,85	75 Re REMIU 186,2	76 Os OSMIU 190,2	77 Ir IRIDIU 192,22	78 Pt PLATINA 195,09	79 Au AUR 196,9666	80 Hg MERCUR 200,59	81 Tl TALIU 204,37	82 Pb PLUMB 207,2	83 Bi BISMUT 209,9806	84 Po POLONIU (210)	85 At ASTATIN (210)	86 Rn RADON (222)
7	87 Fr FRANCIU (223)	88 Ra RADIU 226,0254	89 Ac** ACTINIU (227)	104 ELEMENTUL 104 (Ha) (261)	105 ELEMENTUL 105 (Ns) (262)	106 ELEMENTUL 106 (263)												

	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
LANTANIDE *	Ce CERIU 140,12	Pr PRASEODIM 140,9077	Nd NEODIM 144,24	Pm PROMETIU (147)	Sm SAMARIU 150,4	Eu EUROPIU 151,96	Gd GADOLINIU 157,25	Tb TERBIU 158,9254	Dy DISPROSIU 162,50	Ho HOLMIU 164,9303	Er ERBIU 167,26	Tm TULIU 168,9342	Yb YTERBIU 173,04	Lu LUTETIU 174,97
ACTINIDE **	90 Th TORIU 232,0381	91 Pa PROTACTINIU 231,0359	92 U URANIU 238,029	93 Np NEPTUNIU 237,0482	94 Pu PLUTONIU (242)	95 Am AMERICIU (243)	96 Cm CURIU (247)	97 Bk BERKELIU (247)	98 Cf CALIFORNIU (251)	99 Es EINSTEINIU (254)	100 Fm FERMIU (257)	101 Md MENDELEEVIU (256)	102 No NOBELIU (256)	103 Lr LAWRENCIU (257)

Obs. Masele atomice în paranteză se referă la izotopul cu viața cea mai lungă

ANEXA 3

SOLUBILITATEA $S\left[\frac{\text{g substanță anhidră dizolvată}}{\text{100 g apă}}\right]$ **CÎTORVA SĂRURI ÎN APĂ**

LA DIFERITE TEMPERATURI [°C]

Substanța	Solubilitatea substanței anhidre S la temperatura în °C										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,6	35,7	35,85	36,05	36,32	36,72	36,05	37,5	38,05	38,7	39,2
$NaNO_3$	70,7	—	88	—	104,9	—	124,7	—	148,0	—	176,0
Na_2SO_4	—	—	53,25	50,25	48,1	46,6	45,26	—	43,09	—	42,3
Na_2CO_3	6,86	11,95	21,58	39,7	48,9	47,2	46,2	45,2	44,5	44,5	44,5
KNO_3	13,25	21	31,5	45,6	63,9	85,7	109,9	—	169	—	245,2
$Mg(NO_3)_2$	63,9	—	70,5	—	81,8	—	93,7	—	110,9	—	—
K_2SO_4	7,33	9,2	11,15	12,91	14,79	16,5	18,2	—	21,29	—	24,10
$MgSO_4$	—	30,05	35,7	40,8	45,4	—	54,4	—	—	51,5	48
$Ca(NO_3)_2$	101	127	152,6	196	—	—	—	—	—	—	—
$AgNO_3$	115	159,7	215,5	281,7	334,8	400	471	—	652	762	1 024
$CuSO_4$	14,8	18,0	20,9	—	29,0	—	39,1	—	53,6	—	73,6
$ZnSO_4$	41,6	47,1	53,8	61,3	70,4	75,7	76,5	—	66,7	—	60,5

a	$\frac{a}{1000-a}$	a	$\frac{a}{1000-a}$	a	$\frac{a}{1000-a}$	a	$\frac{a}{1000-a}$
300	0,429	400	0,667	500	1,000	600	1,500
302	0,433	402	0,672	502	1,008	602	1,513
304	0,437	404	0,678	504	1,016	604	1,525
306	0,441	406	0,684	506	1,024	606	1,538
308	0,445	408	0,689	508	1,033	608	1,551
310	0,449	410	0,695	510	1,041	610	1,564
312	0,454	412	0,701	512	1,049	612	1,577
314	0,458	414	0,706	514	1,057	614	1,590
316	0,462	416	0,712	516	1,066	616	1,604
318	0,466	418	0,718	518	1,075	618	1,618
320	0,471	420	0,724	520	1,083	620	1,632
322	0,475	422	0,730	522	1,092	622	1,646
324	0,479	424	0,736	524	1,101	624	1,660
326	0,484	426	0,742	526	1,110	626	1,674
328	0,488	428	0,748	528	1,119	628	1,688
330	0,493	430	0,754	530	1,128	630	1,703
332	0,497	432	0,761	532	1,137	632	1,717
334	0,502	434	0,767	534	1,146	634	1,732
336	0,506	436	0,773	536	1,155	636	1,747
338	0,511	438	0,779	538	1,165	638	1,763
340	0,515	440	0,786	540	1,174	640	1,778
342	0,520	442	0,792	542	1,183	642	1,793
344	0,524	444	0,798	544	1,193	644	1,809
346	0,529	446	0,805	546	1,203	646	1,825
348	0,534	448	0,812	548	1,212	648	1,841
350	0,538	450	0,818	550	1,222	650	1,857
352	0,543	452	0,825	552	1,232	652	1,874
354	0,548	454	0,832	554	1,242	654	1,890
356	0,553	456	0,838	556	1,252	656	1,907
358	0,558	458	0,845	558	1,262	658	1,924
360	0,563	460	0,852	560	1,273	660	1,941
362	0,567	462	0,859	562	1,283	662	1,959
364	572	464	0,866	564	1,294	664	1,976
366	0,577	466	0,873	566	1,304	666	1,994
368	0,582	468	0,880	568	1,315	668	2,012
370	0,587	470	0,887	570	1,326	670	2,030
372	0,592	472	0,894	572	1,336	672	2,049
374	0,597	474	0,901	574	1,347	674	2,067
376	0,603	476	0,908	576	1,358	676	2,086
378	0,608	478	0,916	578	1,370	678	2,106
380	0,613	480	0,923	580	1,381	680	2,125
382	0,618	482	0,931	582	1,392	682	2,145
384	0,623	484	0,938	584	1,404	684	2,165
386	0,629	486	0,946	586	1,415	686	4,185
388	0,634	488	0,953	588	1,427	688	2,205
390	0,639	490	0,961	590	1,439	690	2,226
392	0,644	492	0,969	592	1,450	692	2,247
394	0,650	494	0,975	594	1,463	694	2,268
396	0,656	496	0,984	596	1,475	696	2,289
398	0,661	498	0,992	598	1,488	698	2,311

ANEXA

CĂLDURI DE DIZOLVARE ALE UNOR SUBSTANȚE ÎN APĂ

Substanța (1 mol)	Temperatura, °C	H_2O n moli	ΔH, kcal/mol	Substanța (1 mol)	Temperatura, °C	H_2O n moli	ΔH, kcal/mol
$Al_2(SO_4)_3$	18	∞	−126	$MgCl_2$	18	800	−35,92
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	17	388	−6,80	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	18	∞	−3,4
$AgNO_3$	18	200	+5,44	K_2CO_3	18	400	−6,63
NH_3 (l)	2	200	−3,28	$KMnO_4$	18	400	+10,4
NH_3 (g)	18	200	−8,35	NaOH	18	∞	−10,18
NH_4Cl	18	∞	+3,818	NaCl	18	∞	+1,164
NH_4Br	18	200	+4,45	Na_2CO_3	18	400	−5,63
NH_4I	18	200	+3,56	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	18	400	+16,39
NH_4NO_3	18	∞	+6,47	$Na_2B_4O_7$	18	900	−10,0
$(NH_4)_2SO_4$	18	∞	+2,75	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	18	1 600	+25,85
$Ba(OH)_2$	18	400	−11,78	CH_3COONa	18	200	−3,87
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	15	660	+14,5	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	21	200	+4,6
$BaCl_2$	18	400	−2,07	Acid citric · H_2O	15	100	+6,4
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	18	400	+4,92	Acid oxalic	15	100	+2,29
$CaCl_2$	18	∞	−18,517	Acid oxalic · $2H_2O$	15	100	+8,49
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	19	400	+4,3	Acid salicilic	11	100	+8,5
CO (g)	18	sat.	−2,76	Uree	10,5	660	+3,69
CO_2 (g)	18	sat.	−4,76	Zaharoză	15	200	+3,91
$FeCl_3$	18	1 000	−31,7				
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	21	1 200	−5,73				
$FeSO_4$	18	400	−14,68				
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	18	400	+4,4				

ΔH, — căldura degajată sau absorbită prin dezvoltarea unui mol de substanță, în kcal/mol,
n — moli apă.

ANEXA

CĂLDURI DE DILUARE* ALE UNOR SOLUȚII APOASE DE SĂRURI ȘI BAZE LA $t = 18°C$

Substanța	n	$n+m$								
		2	5	10	20	50	100	200	400	800
NaCl	10	—	—	0	—	+0,528	+0,655	+0,705	—	—
Na_2SO_4	50	—	—	—	—	0	+0,665	+1,132	+1,383	+1,483
$NaNO_3$	6	—	—	—	—	+1,644	+1,930	+2,096	—	—
Na_2CO_3	30	—	—	—	—	+0,556	+1,190	+1,601	—	—
KOH	3	—	−1,5	—	−2,68	−2,74	−2,75	−2,75	—	—
NaOH	3	—	−2,131	—	−3,283	−3,113	−3,000	−2,940	—	—
$KHSO_4$	20	—	—	—	0	+0,064	+0,030	−0,108	−0,382	−0,766
NH_4Cl	10	—	—	0	—	+0,121	+0,129	+0,129	—	—
$MgCl_2$	10	—	—	0	−2,322	−3,222	−3,526	−3,731	−3,84	−3,93
$CaCl_2$	10	—	—	0	−1,639	−2,225	−2,355	−2,515	—	—
CH_3COONH_4	2	0	−0,544	−0,900	—	−1,494	−1,625	−1,717	—	—

* Căldura de diluare, ΔH_d, reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită atunci cînd soluția unui mol de substanță, dizolvat în n moli apă la 18°C, se diluează cu m moli apă la aceeași temperatură.

n — nr. moli H_2O care dizolvă 1 mol substanță la 18°C (obținîndu-se soluția concentrată);

m — nr. moli H_2O cu care se diluează soluția concentrată.

ANEXA 6

CĂLDURI DE DIZOLVARE* ȘI CĂLDURI DE DILUARE** ALE UNOR ACIZI LA $t = 25°C$

Acidul															
HCl		HBr		HI		H_2SO_4		HNO_3		CH_3COOH		H_3PO_4		HCOOH	
n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d	n	ΔH_d
1	−5,37	2	−13,86	2	−12,54	0,5	−3,75	0,5	−3,75	0,5	+0,13	1	−1,74	1	−0,17
2	−11,36	3	−15,91	3	−14,81	1	−6,71	1	−3,32	1	+0,15	9	−4,50	2	−0,17
3	−13,36	5	−17,62	5	−17,38	2	−10,02	2	−4,98	1,5	+0,16	20	−5,000	50	−0,13
5	−14,96	6	−18,25	10	−18,50	4	−12,83	3	−5,79	2	+0,15	100	−5,270	100	−0,15
10	−16,16	10	−19,10	20	−18,99	9	−15,98	5	−6,81	4	+0,11	400	−5,31	—	—
20	−16,76	20	−19,47	50	−19,14	99	−17,60	10	−7,31	8	+0,002	—	—	—	—
50	−17,11	50	−19,82	100	−19,18	199	−17,76	20	−7,42	20	−0,17	—	—	—	—
100	−17,23	100	−19,91	500	−19,21	399	−18,12	100	−7,21	50	−0,28	—	—	—	—
300	−17,31	500	−19,94	∞	−19,28	1 599	−19,04	200	−7,18	100	−0,33	—	—	—	—
∞	−17,627	∞	−20,02	—	—	∞	−22,05	∞	−7,53	—	—	—	—	—	—

* Căldura de dizolvare, ΔH_d, reprezintă căldura, în kcal, degajată sau absorbită dizolvînd 1 mol de acid în n moli apă.

** Căldura de diluare este egală cu diferența căldurilor de dizolvare corespunzătoare concentrațiilor inițială și finală.

n — nr. moli de apă care dizolvă 1 mol de acid.

Reacții de oxido-reducere frecvent întîlnite

Agenți redox	*REACȚII DE OXIDO-REDUCERE* *Exemple analitice*
1	2
H_2O	$2H_2O + 2F_2 = O_2 + 4HF$ $H_2O + X_2 = HXO + HX$ (X = Cl, Br, I) $2H_2O + 2M = H_2 + 2MOH$ (M = Na, K, Li) $2H_2O + M = H_2 + M(OH)_2$ (M = Ca, Ba)
O_2	$2M(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2M(OH)_3$ (M = Fe, Co) $2Mn(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2Mn(OH)_3$ $2Mn(OH)_2 + 1/2O_2 = 2H_2MnO_3 + H_2O$ $2H_3M + 3O_2 = M_2O_3 + 3H_2O$ (M = As, Sb) $H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$ $2HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$ $4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4CO_2$ $4KI + O_2 + 2H_2SO_4 = 2I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$
H_2O_2	$H_2O_2 + H_2S = 2H_2O + S$ $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$ $7H_2O_2 + H_2Cr_2O_7 = 5H_2O + 2H_2CrO_8$ $H_2O_2 + Na_2SO_3 = H_2O + Na_2SO_4$ $3H_2O_2 + 2KMnO_4 = 2H_2O + 3O_2 + 2MnO_2 + 2KOH$ $Cu + H_2O_2 + CH_3COOH = Cu(CH_3COO)_2 + 2H_2O$ $2Bi + 3H_2O_2 + 6HCl = 2BiCl_3 + 6H_2O$ $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O_2 + 2HNO_3 = 2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$ $HgCl_2 + H_2O_2 + 2KOH = Hg + O_2 + 2H_2O + 2KCl$ $MnCl_2 + H_2O_2 + 2KOH = H_2MnO_3 + H_2O + 2KCl$ $MnSO_4 + H_2O_2 + 2NH_4OH = H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$ $Pb(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2NaOH = PbO_2 + 2H_2O + 2NaNO_3$ $Pb(CH_3COO)_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH = PbO_2 + 2H_2O +$ $+ 2NH_4(H_3COO)$ $M_2S_3 + 5H_2O_2 + 6NH_4OH = 2(NH_4)_2MO_4 + 3S + 8H_2O$ $M_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH = 2(NH_4)_2MO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 +$ $+ 20H_2O$ $M_2S_5 + 20H_2O_2 + 16NH_4OH = 2(NH_4)_2MO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 +$ $+ 28H_2O$ (M = As, Sb) $3SnS + 3H_2O_2 + 6NaOH = Na_2SnS_3 + 2Na_2SnO_3 + 6H_2O$ $MS + H_2O_2 + 2HCl = MCl_2 + S + 2H_2O$ (M = Co, Ni)
HNO_3	$2HNO_3 + H_2S = 3S + NO + 4H_2O$ $8HNO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 4H_2O + 8NO$ $2HNO_3 + 6HX = X_2 + 2NO + 4H_2O$ $8HNO_3 + 6KX = 3X_2 + 2NO + 6KNO_3 + 4H_2O$ (X = Cl, Br, I) $3M + 8HNO_3$ conc. $= 3M(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ (M = Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Fe) $3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$ $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$ $3S + 6HNO_3 = 3H_2SO_4 + 6NO$ $3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$ $Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$ $U + 4HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$ $3As_4 + 20HNO_3 + 8H_2O = 12H_3AsO_4 + 20NO$ $3Sb + 5HNO_3 = 3H_3SbO_4 + 5NO$ $3Sn + 4HNO_3 = 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O$ $3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO$

1	2
	$3Sn + 16HNO_3 = 3Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O$ $3M_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3MO_4 + 40NO + 15H_2SO_4$ $3M_2S_5 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3MO_4 + 10NO + 15S$ $3M_2S_3 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3MO_4 + 10NO + 9S$ $3M_2S_5 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3MO_4 + 28NO + 9H_2SO_4$ (M = As, Sb) $3SnS + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + NO + 3S$ $3SnS_2 + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO + 6S$ $3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$ $3MS + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$ (M = Cu, Cd, Pb, Fe Zn, Mn) $3PbS + 8HNO_3$ conc. $= 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O$ $Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$ $3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
3 p HCl conc. + 1 p HNO_3 conc.	$6HCl + 2HNO_3 = 3Cl_2 + 2NO + 4H_2O$ $3M + 6HCl + 2HNO_3 = 3MCl_2 + 2NO + 4H_2O$ (M = Hg, Cu) $Bi + 3HCl + HNO_3 = BiCl_3 + NO + 2H_2O$ $3Sn + 12HCl + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 4NO + 8H_2O$ $3Sb + 15HCl + 5HNO_3 = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O$ $3Zr + 12HCl + 4HNO_3 = 3ZrCl_4 + 4NO + 8H_2O$ $3MS + 6HCl + 2HNO_3 = 3MCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$ (M = Hg, Co, Ni)
HNO_2	$2HNO_2 + H_2S = S + 2NO + 2H_2O$ $2HNO_2 + 2HI = 2NO + I_2 + 2H_2O$ $2HNO_2 + Hg + H_2SO_4 = 2NO + HgSO_4 + 2H_2O$
KNO_2 ($NaNO_2$)	$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$ $2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$
KNO_3 ($NaNO_3$)	$As_4 + 10KNO_3 + 6Na_2CO_3 = 4Na_3AsO_4 + 10KNO_2 + 6CO_2$ $MnO + 2KNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + CO_2$ $Fe_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2FeO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$ $MnSO_4 + 2NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2NaNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$ $Cr_2(SO_4)_3 + 3NaNO_3 + 5Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 5CO_2 + 3Na_2SO_4$
NaN_3	$NaNO_3 + 3NaN_3 + 4HCl = 5N_2 + 4NaCl + 2H_2O$
N_2H_4	$N_2H_4 + HNO_2 = N_2 + N_2O + 3H_2O$ $N_2H_4 + 2X_2 = N_2 + 4HX$ (X_2 = Br_2, I_2) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KClO = N_2 + 2KCl + 2H_2O + H_2SO_4$ $3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 6H_2O + 3H_2SO_4$ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KIO_3 + 2HCl = N_2 + ICl + KCl + 3H_2O + H_2SO_4$ $3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KIO_3 = 3N_2 + 2KI + 6H_2O + 3H_2SO_4$
$KMnO_4$	$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 10HCl + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

Tabela 7 (continuare)

1	2
	$2KMnO_4 + 10NaCl + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5HNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $2KMnO_4 + 5H_2SO_3 = 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $2KMnO_4 + 5H_3AsO_3 + 5H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5H_3AsO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 10KBr + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Br_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 5SnCl_2 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5SnCl_4 + 2KCl + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 5AsCl_3 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5AsCl_5 + 2KCl + 8H_2O$ $2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$ $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ $4KMnO_4 + 3Sb_2(SO_4)_3 + 16H_2O = 4MnO_2 + 6H_2SbO_4 + 2K_2SO_4 + 7H_2SO_4$ $2KMnO_4 + 5U(SO_4)_2 + 2H_2O = 2MnSO_4 + 5UO_2SO_4 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$ $8KMnO_4 + 6NH_3 + H_2O = 4K_2MnO_3 + 4H_2MnO_3 + 3NH_4NO_3$
MnO_2	$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$ $MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ $MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ $MnO_2 + 2KBr + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Br_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$
$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7 + 5H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_{12} + 5H_2O + K_2SO_4$ $K_2Cr_2O_7 + 7H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2CrO_6 + 5H_2O + K_2SO_4$ $K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + HI + 5H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + HIO_3 + 2KHSO_4 + 4H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 6KBr + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 3SbCl_3 + 2HCl = 2CrCl_3 + 3SbO_2Cl + 2KCl + H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + 3SnCl_2 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3SnCl_4 + 2KCl + 7H_2O$
Cr(III)	$2CrCl_3 + 3Cl_2 + 4H_2O = 2CrO_2Cl_2 + 8HCl$ $Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 5H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2H_2MnO_3 + 3H_2SO_4$ $2K[Cr(OH)_4] + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$ $2K[Cr(OH)_4] + 3H_2O_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 8H_2O$ $2K[Cr(OH)_4] + 3PbO_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 3PbO + 5H_2O$ $K[Cr(OH)_4] + 3AgNO_3 + 4KOH = 3Ag + K_2CrO_4 + 3KNO_3 + 4H_2O$

1	2
Cr	$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$ $Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2$
Fe	$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$ $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ $Fe + 2HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + H_2$ $Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$ $4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_3 + N_2O + 5H_2O$ $4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$ $Fe + CuCl_2 = FeCl_2 + Cu$ $Fe + 2AgNO_3 = Fe(NO_3)_2 + 2Ag$ $Fe + HgCl_2 = FeCl_2 + Hg$ $Fe + 2HgCl_2 = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$ $Fe + SnCl_4 = FeCl_2 + SnCl_2$ $3Fe + 2SbCl_3 = 3FeCl_2 + Sb$
$FeSO_4$	$2FeSO_4 + H_2O_2 + 4NaOH = 2Fe(OH)_3 + 2Na_2SO_4$ $2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ $6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$ $3FeSO_4 + 3HCl + HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + NO + 2H_2O$ $6FeSO_4 + 3Hg(NO_3)_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 3Hg$ $3FeSO_4 + 3AgNO_3 = Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3Ag$
$FeCl_3$	$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$ $2FeCl_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$ $2FeCl_3 + Na_2S = 2FeCl_2 + 2NaCl + S$ $2FeCl_3 + 2Na_2S_2O_3 = 2FeCl_2 + Na_2S_4O_6 + 2NaCl$ $2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$ $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$ $6FeCl_3 + Bi_2S_3 = 6FeCl_2 + 3S + 2BiCl_3$ $2FeCl_3 + PbS = 2FeCl_2 + S + PbCl_2$
H_2S	$H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ $H_2S + X_2 = S + 2HX$ ($X_2 = Cl_2$, Br_2, I_2) $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$ $H_2S + H_3AsO_4 = H_3AsO_3 + S + H_2O$ $4H_2S + Pb(NO_3)_2 = 3S + 2NO + PbS + 4H_2O$ $4H_2S + Hg_2(NO_3)_2 = 3S + 2NO + HgS + Hg + 4H_2O$
$(NH_4)_2S$	$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 2H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3S + 6NH_3 + 4KOH$
$(NH_4)_2S_n$ ($n \geqslant 2$)	$KCN + (NH_4)_2S_2 = KSCN + (NH_4)_2S$ $SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$ $M_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3MS_4 + S$ $M_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3MS_4 + 3S$ (M = As, Sb)
SO_2 (H_2SO_3)	$SO_2 + X_2 + 2H_2O = 2HX + H_2SO_4$ ($X_2 = Cl_2$, Br_2, I_2) $SO_2 + 2HgCl_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$ $SO_2 + 2CuCl_2 + 2H_2O = 2CuCl + H_2SO_4 + 2HCl$ $SO_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$ $SO_2 + SnCl_4 + 2H_2O = SnCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$ $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2NO + 3H_2SO_4$ $3SO_2 + HIO_3 + 3H_2O = HI + 3H_2SO_4$ $H_2SO_3 + 4CuCl + 4HCl = S + 4CuCl_2 + 3H_2O$

Tabela 7 (continuare)

1	2
	$H_2SO_3 + 2HgCl_2 + 4HCl = S + 4HgCl_2 + 3H_2O$ $H_2SO_3 + 6FeCl_2 + 6HCl = H_2S + 6FeCl_3 + 3H_2O$ $H_2SO_3 + 6SnCl_2 + 18HCl = SnS_2 + 5H_2SnCl_6 + 4H_2O$
Na_2SO_3 ($NaHSO_3$)	$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $3Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$ $2As_2S_3 + 3NaHSO_3 = 3NaAsO_2 + HAsO_2 + 9S + H_2O$ $2NaHSO_3 + S = Na_2S_2O_3 + SO_2 + H_2O$
H_2SO_4	$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2$ (M = Zn, Cd, Fe, Be etc.) $M + 2H_2SO_4 = MSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (M = Zn, Cu, Mn, Be etc.) $2M + 6H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$ (M = Bi, Sb, Fe etc.) $M + 4H_2SO_4 = M(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$ (M = Sn, Zr) $C + 2H_2SO_4$ conc. $= CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$ $S + 2H_2SO_4$ conc. $= 3SO_2 + 2H_2O$ $H_2S + H_2SO_4$ conc. $= SO_2 + S + 2H_2O$ $Na_2S + 2H_2SO_4$ conc. $= SO_2 + S + Na_2SO_4 + 2H_2O$ $4KBr + H_2SO_4$ conc. $= Br_2 + 2HBr + 2K_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ $2KI + H_2SO_4$ conc. $= I_2 + SO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$
$Na_2S_2O_3$	$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = SO_2 + S + Na_2SO_4 + H_2O$ $Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHSO_3 + S + NaHCO_3$ $2Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = Na_2S_4O_6 + Cu_2SO_4 + Na_2SO_4$ $2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 + 2CH_3COOH = 2Na_2S_4O_6 + 2NaCH_3COO + 2H_2O$ $6Na_2S_2O_3 + KIO_3 + 6HCl = 3Na_2S_4O_6 + KI + 6NaCl + 3H_2O$
$(NH_4)_2S_2O_8$ ($K_2S_2O_8$)	$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2$ $MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$ $Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2S_2O_8 + 7H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2K_2SO_4 + 7H_2SO_4$
Cl_2 (ClO^-)	$Cl_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaCl + NaClO + H_2O$ $Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2$ $Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$ $3Cl_2 + 2NH_4Cl = 8HCl + N_2$ $Cl_2 + Na_2S = 2NaCl + S$ $Cl_2 + H_2O_2 + 2KOH = 2KCl + O_2 + 2H_2O$ $3Cl_2 + 6AgNO_3 + 3H_2O = 5AgCl + AgClO_3 + 6HNO_3$ $3Cl_2 + 2K[Cr(OH)_4] + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$ $2M + Cl_2 = 2MCl$ (M = Li, Na, K) $Mg + Cl_2 = MgCl_2$ $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$ $As_4 + 10Cl_2 + 16H_2O = 4H_3AsO_4 + 20HCl$ $As_2S_3 + 14Cl_2 + 20H_2O = 2H_3AsO_4 + 28HCl + 3H_2SO_4$ $Mn(OH)_2 + Cl_2 + 2KOH = H_2MnO_3 + 2KCl + H_2O$ $Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$ $2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3 + 2NaCl$ $NaClO + Hg = HgO + NaCl$ $NaClO + 2NH_3 = N_2H_4 + NaCl + H_2O$ $2As + 5NaClO + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$

1	2
$KClO_3$	$2KClO_3 + Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2ClO_2 + 2KNO_3$ $KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$ $3MS + KClO_3 + 6HCl = 3MCl_2 + KCl + 3S + 3H_2O$ (M = Hg, Co, Ni) $Cr_2(SO_4)_3 + KClO_3 + 5Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + KCl + 3Na_2SO_4 + 5CO_2$
Br_2 (BrO^-)	$Br_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaBr + NaBrO + H_2O$ $Br_2 + 2KI = 2KBr + I_2$ $Br_2 + I_2 + 2HCl = 2HBr + 2ICl$ $5Br_2 + I_2 + 6H_2O = 10HBr + 2HIO_3$ $5Br_2 + 2P + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HBr$ $3Br_2 + S + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4$ $Br_2 + MnSO_4 + 4KOH = 2KBr + H_2MnO_3 + K_2SO_4 + H_2O$ $Br_2 + 2NiCl_2 + 6KOH = 2KBr + 2Ni(OH)_3 + 4KCl$ $Br_2 + 2CoCl_2 + 6NaOH = 2NaBr + 2Co(OH)_3 + 4NaCl$ $Br_2 + Pb(NO_3)_2 + 4KOH = 2KBr + PbO_2 + 2KNO_3 + 2H_2O$ $3Br_2 + 8NH_3 = 6NH_4Br + N_2$ $3Br_2 + 2NH_3 + 6NaOH = 6NaBr + N_2 + 6H_2O$ $3KBrO + 2NH_3 = 3KBr + N_2 + 3H_2O$
KBr	$6KBr + 8HNO_3 = 3Br_2 + 2NO + 6KNO_3 + 4H_2O$ $2KBr + K_2S_2O_8 = Br_2 + 2K_2SO_4$
$KBrO_3$	$KBrO_3 + 3SbCl_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KBr + 3H_2O$ $2KBrO_3 + 5SnCl_2 + 12HCl = 5SnCl_4 + Br_2 + 2KCl + 6H_2O$
Bromat + bromură	$5KBr + KBrO_3 + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$
I_2	$I_2 + 2NaOH = NaI + NaIO + H_2O$ $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$ $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$ $2I_2 + KIO_3 + 6HCl = 5ICl + KCl + 3H_2O$ $I_2 + HgS = HgI_2 + S$ $I_2 + Na_2S = 2NaI + S$ $I_2 + 2Na_2SO_3 + H_2O = 2HI + Na_2SO_4$ $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ $I_2 + 2Na_2S_2O_3 + 5Na_2CO_3 = 2Na_3SO_4 + 8NaI + 5CO_2$ $4I_2 + Na_2S_2O_3 + 10NaOH = 8NaI + 2Na_2SO_4 + 5H_2O$
KI	$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$ $2KI + Br_2 = I_2 + 2KBr$ $6KI + 8HNO_3 = 3I_2 + 2NO + 6KNO_3 + 4H_2O$
KI	$6KI + KBrO_3 + 6HCl = 3I_2 + KBr + 6KCl + 3H_2O$ $5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ $2KI + KIO_3 + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O$ $2KI + SbCl_5 \rightleftharpoons I_2 + SbCl_3 + 2KCl$ $2KI + H_3AsO_4 + 5HCl = I_2 + AsCl_3 + 2KCl + 4H_2O$ $2KI + H_2MnO_3 + 2H_2SO_4 = I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $4KI + PbO_2 + 4CH_3COOH = I_2 + PbI_2 + 4KCH_3COO + 2H_2O$ $2KI + H_2O_2 + 2CH_3COOH = I_2 + 2H_2O + 2KCH_3COO$ $4KI + 2CuSO_4 = I_2 + 2CuI + 2K_2SO_4$
KIO_3 ($NaIO_3$)	$KIO_3 + 6HCl = ICl + 2Cl_2 + KCl + 3H_2O$ $KIO_3 + 2SbCl_3 + 6HCl = 2SbCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O$ $2NaIO_3 + 5Na_2C_2O_4 + 6H_2SO_4 = I_2 + 6Na_2SO_4 + 10CO_2 + 6H_2O$

Tabela 7 (continuare)

1	2
HCl	$M + HCl = MCl_2 + H_2$ (M = Be, Ca, Ba, Mn, Co, Ni, Sn, Zn etc.) $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ $Bi_2O_5 + 10HCl = 2BiCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$ $HIO_3 + 5HCl = ICl + 2Cl_2 + 3H_2O$ $2H_2CrO_5 + 6HCl = 2CrCl_3 + 6H_2O + 5O_2$ $2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$ $Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + S + 2H_2S$
H (în stare născîndă)	$M_2O_3 + 12H = 2MH_3 + 3H_2O$ (M = As, Sb) $M_2O_5 + 16H = 2MH_3 + 5H_2O$ (M = As, Sb) $CuO + 2H = Cu + H_2O$ $SO_2 + 6H = H_2S + 2H_2O$ $V_2O_5 + 4H = V_2O_3 + 2H_2O$ $2TiO_2 + 2H = Ti_2O_3 + H_2O$ $NaNO_2 + 6H = NH_3 + NaOH + H_2O$
$TiCl_3$	$TiCl_3 + CuCl_2 = TiCl_4 + CuCl$ $TiCl_3 + FeCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2$
V(V) (VO^{3+})	$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$ $2NH_4VO_3 + H_2S + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + S + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ $2NH_4VO_3 + H_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2VOSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$ $2NH_4VO_3 + H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + 2CO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ $2NH_4VO_3 + Zn + 4H_2SO_4 = 2VOSO_4 + ZnSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ $2NaVO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 = 2HVO_4 + 2H_2O + Na_2SO_4$ $2H_3VO_4 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ $10VOSO_4 + 2KMnO_4 + 22H_2O = 10H_3VO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 7H_2SO_4$ $6VOSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 11H_2O = 6H_3VO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$
$Ce(SO_4)_2$	$2Ce(SO_4)_2 + Na_2C_2O_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 2CO_2 + Na_2SO_4$ $2Ce(SO_4)_2 + 2FeSO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ $2Ce(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O = Ce_2(SO_4)_3 + KNO_3 + H_2SO_4$ $2Ce(SO_4)_2 + Cu_2O + H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 2CuSO_4 + H_2O$
$NaBiO_3$	$2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 6HNO_3 = H_2Cr_2O_7 + 3Bi(NO_3)_3 + 3NaNO_3 + 2H_2O$ $2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$
Bi	$2Bi + 3H_2O_2 + 6CH_3COOH = 2Bi(CH_3COO)_3 + 6H_2O$ $Bi + 3CuCl_2 = BiCl_3 + 3CuCl$
PbO_2	$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ $PbO_2 + MnO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O$ $PbO_2 + 2NaCl + 4CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2NaCH_3COO + 2H_2O$ $PbO_2 + 2KBr + 4CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + Br_2 + 2KCH_3COO + 2H_2O$ $3PbO_2 + 2CrCl_3 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 3PbCl_2 + 2H_2O$
	$5PbO_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ $5PbO_2 + 2MnSO_4 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$
Na_2O_2	$2Na_2O_2 + Bi_2O_3 = 2NaBiO_3 + Na_2O$ $5Na_2O_2 + Cr_2(SO_4)_3 = 2Na_2CrO_4 + O_2 + 3Na_2SO_4$ $3Na_2O_2 + Fe_2O_3 = 2Na_2FeO_4 + Na_2O$
As(III)	$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HI$ $H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HI$ $Na_3AsO_3 + I_2 + 2NaHCO_3 = Na_3AsO_4 + 2NaI + 2CO_2 + H_2O$ $3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$ $2AsCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2AsCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O$ $4AsCl_3 + 6SnCl_2 + 12HCl = As_4 + 6H_2SnCl_6$ $H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl = H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$ $4H_3AsO_3 + 6SnCl_2 + 12HCl = As_4 + 6SnCl_4 + 6H_2O$ $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$ $As_2S_3 + 14Br_2 + 20H_2O = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28HBr$
As(V)	$H_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 = H_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$ $2H_3AsO_4 + NH_2 - NH_2 = 2H_3AsO_3 + N_2 + 2H_2O$
Sb(III)	$5Sb_2O_3 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5Sb_2O_5 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$ $Sb_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4HI$ $Sb_2O_3 + 2I_2 + 4NaHCO_3 = Sb_2O_5 + 4NaI + 4CO_2 + 2H_2O$ $Sb_2O_3 + 4AgNO_3 + 4NH_3 + 5H_2O = 2H_3SbO_4 + 4Ag + 4NH_4NO_3$ $3SbCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 5H_2O = 3H_3SbO_4 + 2CrCl_3 + 2KCl + HCl$ $SbCl_3 + 3Zn + 3HCl = H_3Sb + 3ZnCl_2$
Sb(V)	$H_3SbO_4 + 2KI + 2HCl = I_2 + H_3SbO_3 + 2KCl + H_2O$
NaH_2PO_2	$NaH_2PO_2 + H_2SO_3 = S + NaH_2PO_4 + H_2O$ $3NaH_2PO_2 + 4AsCl_3 + 6H_2O = 4As + 3NaH_2PO_4 + 12HCl$ $3NaH_2PO_2 + 4CuSO_4 + 6H_2O = 4CuH + 3NaH_2PO_4 + 4H_2SO_4$
Na_2HPO_3	$5Na_2HPO_3 + 2HIO_3 = 5Na_2HPO_4 + I_2 + H_2O$ $3Na_2HPO_3 + SO_2 + H_2O = 3Na_2HPO_4 + H_2S$ $5Na_2HPO_3 + 2KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 5Na_2HPO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$
PH_3	$5PH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$
$SnCl_2$	$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$ $SnCl_2 + Hg_2Cl_2 = SnCl_4 + 2Hg$ $6SnCl_2 + 4AsCl_3 = 6SnCl_4 + As_4$ $6SnCl_2 + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O$ $8SnCl_2 + 18HCl + 2HNO_3 = 7SnCl_4 + (NH_4)_2SnCl_6 + 6H_2O$ $3SnCl_2 + 2HAuCl_4 + 9H_2O = 3H_2SnO_3 + 2Au + 14HCl$ $2SnCl_2 + SO_2 + 4HCl = 2SnCl_4 + S + 2H_2O$ $3SnCl_2 + SO_2 + 6HCl = 3SnCl_4 + H_2S + 2H_2O$ $3SnCl_2 + Na_2SO_3 + 8HCl = 3SnCl_4 + H_2S + 2NaCl + 3H_2O$

Tabela 7 (continuare)

1	2
Stanit alcalin ($SnCl_2$ în mediu alcalin)	$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2BiCl_3 + 6NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaCl$ $3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3 = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 3H_2O$ $Na_2[Sn(OH)_4] + 2AgNO_3 + 2NaOH = 2Ag + Na_2[Sn(OH)_6] + 2NaNO_3$
Sn	$Sn + SnCl_4 = 2SnCl_2$ $Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4H_2O + 2SO_2$
Cu	$Cu + Hg_2(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2Hg$ $Cu + HgCl_2 = CuCl_2 + Hg$ $Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag$ $3Cu + 2SbCl_3 = 3CuCl_2 + 2Sb$
CuCl	$CuCl + FeCl_3 = CuCl_2 + FeCl_2$
Ag	$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ $Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$ $Ag + Na_2S + H_2O + 1/2O_2 = Ag_2S + 2NaOH$
Ag^+	$2AgNO_3 + MnSO_4 + 4KOH = 2Ag + MnO_2 + 2KNO_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$ $Ag_2O + Mn(OH)_2 = H_2MnO_2 + 2Ag$
Zn	$Zn + 2AgNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2Ag$ $Zn + Hg_2(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + 2Hg$ $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ $Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$ $Zn + Cd(CH_3COO)_2 = Zn(CH_3COO)_2 + Cd$ $Zn + SnCl_2 = ZnCl_2 + Sn$ $2Zn + SnCl_4 = 2ZnCl_2 + Sn$ $3Zn + 2SbCl_3 = 3ZnCl_2 + 2Sb$ $5Zn + 2SbCl_5 = 5ZnCl_2 + 2Sb$ $3Zn + 2AsCl_3 = 3ZnCl_2 + 2As$ $3Zn + 2Bi(NO_3)_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2Bi$ $Zn + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + ZnCl_2$
Al	$Al + 6HCl = AlCl_3 + 3H_2$ $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$ $2Al + 6H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$ $8Al + 27HNO_3 = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_3 + 9H_2O$ $2Al + 3CuSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3Cu$ $2Al + 3SnCl_2 = 2AlCl_3 + 3Sn$ $2Al + 3HgCl_2 = 2AlCl_3 + 3Hg$
Mg	$Mg + HCl = MgCl_2 + H_2$ $Mg + 2CO_2 + 2H_2O = Mg(HCO_3)_2 + H_2$ $Mg + Hg(CN)_2 + 2H_2O = Hg + Mg(OH)_2 + 2HCN$
Hg	$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ $3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ $Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ $2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ $Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
Hg_2^{2+}	$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = HgS + Hg + 2HNO_3$ $Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$ $2Hg_2Cl_2 + KIO_3 + 6HCl = 4HgCl_2 + ICl + KCl + 3H_2O$
C	$CaSO_4 + 4C + Na_2CO_3 = Na_2S + CO_2 + 4CO + CaO$
$H_2C_2O_4$ ($Na_2C_2O_4$)	$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ $2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$
CH_3CH_2OH	$2C_2H_5OH + 2M = 2C_2H_5OM + H_2$ (M = Na, K) $3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$
HCOOH (HCOONa)	$2KMnO_4 + HCOONa + 3NaOH = 2Na_2MnO_4 + K_2CO_3 + 2H_2O$
CH_2O	$CH_2O + I_2 + 3NaOH = HCOONa + 2NaI + 2H_2O$ $CH_2O + 2AgNO_3 + 2NH_4OH = HCOOH + 2Ag + 2NH_4NO_3 + H_2O$ $CH_2O + 2Bi(NO_3)_3 + 9NaOH = 2Bi + 3HCOONa + 6NaNO_3 + 6H_2O$
$CO(NH_2)_2$	$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$

Anexa nr. 8

RELAȚII DE CALCUL APLICATE LA STAREA GAZOASĂ

Gazele sînt alcătuite din molecule, care pot fi : monoatomice (gazele rare), diatomice (H_2,F_2,Cl_2,O_2,N_2 și unele combinații, cum sînt: CO,NO,ClO,HCl etc.) sau poliatomice (ozonul și unele combinații, cum ar fi: SO_2,SO_3,CO_2,NO_2,ClO_2,CH_4,C_2H_6,C_2H_4,C_2H_2 etc.).

Intre moleculele unui gaz, dintr-un sistem, se manifestă forțe de coeziune slabe, neperceptibile. Pe lîngă energiile de vibrație și translație, moleculele gazelor posedă și energia de rotație, care le conferă un grad ridicat de libertate, cu o stare de agitație continuă - mișcarea browniană. Datorită acesteea, fenomenul de difuzie la gaze este mult mai pronunțat decît la lichide.

Gazele nu au formă proprie ca solidele și nici volum propriu ca lichidele, ele ocupă tot spațiul ce le stă la dispoziție, luînd forma cît și volumul vasului în care se află.

După numărul componentelor, corpurile gazoase pot fi: monocomponente și policomponente sau soluțiile gazoase.

Notații, mărimi și unități utilizate în relații de calcul

1. Sisteme gazoase monocomponente :

- Masa gazului, m, exprimată în ⟨g⟩ sau ⟨kg⟩ .
- Masa molară, M, exprimată în $\langle g \cdot mol^{-1} \rangle$.
- Volumul gazului, V, exprimat în $\langle cm^3 \rangle$ sau $\langle dm^3 \rangle$, respectiv în ⟨ml⟩ sau ⟨l⟩ .
- Volumul molar, V_m, reprezintă volumul ocupat de un mol de gaz în condiții normale, 0^oC și 1 atm, care conform legii lui Avogadro este:

$$V_m = 22,4207\ l \cdot mol^{-1} \text{ sau } 22,4207 \times 10^3\ cm^3 \cdot mol^{-1}.$$

un kilomol de gaz ocupă 22,4207 m^3.

- Numărul lui Avogadro, $N_A = 6,025 \times 10^{23}\ mol^{-1}$, reprezintă numărul de molecule dintr-un mol de gaz.
- Numărul de moli de gaz, n, se determină din relația:

$$n = m/M = V_o/V_m \qquad (1)$$

- Densitatea gazului în condiţii normale, ρ_o, exprimată în $\langle g \cdot dm^{-3} \rangle$ sau $\langle g \cdot l^{-1} \rangle$ şi $\langle kg \cdot m^{-3} \rangle$, se determină din relaţia:

$$\rho_o = m/V_o = M/V_m \qquad (2)$$

- Densitatea relativă a unui gaz, d_{rel}, reprezintă raportul dintre densitatea gazului respectiv şi a unui gaz cunoscut (dat), aflate în aceleaşi condiţii de temepratură şi presiune. Densitatea relativă este direct proporţională cu raportul maselor molare:

$$d_{rel} = \rho_x/\rho_{dat} = M_x/M_{dat} \qquad (3)$$

Relaţia (3) se foloseşte şi la determinarea masei molare a gazului necunoscut:

$$M_x = d_{rel} \cdot M_{dat}, \qquad (4)$$

în care M_{dat} are valoarea 2 pentru H_2, 32 pentru O_2, 28 pentru N_2, 28,9 pentru aer etc.

- Temperatura gazului, T, $\langle grd \rangle$, exprimată în ^oK, iar cînd se operează cu t se exprimă în ^oC[*].
- Presiunea gazului[**], p, exprimat prin una din unităţile: $\langle atm \rangle$, $\langle torr \rangle$ sau $\langle mmHg \rangle$, $\langle bar \rangle$, $\langle N/m^2 \rangle$ sau $\langle Pa \rangle$ (pascal), $\langle J/m \rangle$ sau $\langle kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} \rangle$, între care există echivalenţele:

1 atm = 760 mmHg (sau torri) = 101.325 N/m^2 (sau Pa), din care rezultă că 1 torr = 133,322 N/m^2 (sau Pa) etc.

2. Soluţii gazoase sau amestecuri de gaze

- Masa soluţiei gazoase, m_S, se exprimă în $\langle g \rangle$ şi reprezintă:

$$m_S = \sum_{i=1}^{n} m_i \qquad (5)$$

- Masa molară medie, $\overline{M}$, se exprimă în $\langle g \cdot mol^{-1} \rangle$ şi reprezintă masa molară a amestecului de gaze, respectiv suma ponderilor maselor molare ale componentelor:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{n} X_i M_i, \qquad (6)$$

unde,

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + \sum_{j=1}^{k} n_j}, \qquad (7)$$

---

[*]) Prin comprimare, gazele se lichefiază. Temperatura deasupra căreea gazul nu mai poate fi lichefiat se numeşte temperatură critică, T_c.

[**]) Presiunea gazului reprezintă forţa exercitată de moleculele unui gaz asupra pereţilor vasului în care se află.

reprezintă fracţia molară a componentei i din amestec, care se poate calcula şi prin relaţia:

$$X_i = Cv_i/100, \qquad (8)$$

în care Cv_i - reprezintă concentraţia procentuală volumetrică a componentei i din amestec.

Intodeauna:

$$\sum_{i=1}^{n} X_i = 1 \qquad (9)$$

- Volumul soluţiei gazoase, V_S, se exprimă în $\langle cm^3 \rangle$ (sau ml), $\langle dm^3 \rangle$ (sau l) sau $\langle m^3 \rangle$. Pentru gazele ideale, volumul amestecului este egal cu suma volumelor componentelor:

$$V_S = \sum_{i=1}^{n} V_i \qquad (10)$$

- Presiunea amestecului de gaze, P, se exprimă în : $\langle atm \rangle$, $\langle torr \rangle$ sau $\langle mmHg \rangle$, $\langle bari \rangle$, $\langle N/m^2 \rangle$ sau $\langle Pa \rangle$ (pascal), $\langle J/m \rangle$ sau $\langle kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} \rangle$, cu echivalenţele de mai sus.

Conform legii presiunilor parţiale (J.Dalton), presiunea unui amestec gazos se exprimă prin relaţia:

$$P = \sum_{i=1}^{n} p_i, \qquad (11)$$

unde: p_i reprezintă presiunea parţială a gazului i din amestec, care se calculează din relaţia:

$$p_i = X_i P, \qquad (12)$$

cu X_i - fracţia molară a componentei i.

- Densitatea doluţiei gazoase în condiţii normale, ρ_o , denumită şi densitate medie, se exprimă în $\langle g \cdot l^{-1} \rangle$ (sau $g \cdot dm^{-3}$) respectiv în $\langle kg \cdot m^{-3} \rangle$ şi se determină cu relaţia:

$$\rho_o = M/V_m . \qquad (14)$$

Relaţii de calcul referitoare la legile gazelor

Starea la care se află un gaz (sau o soluţie gazoasă) la un moment dat este determinată de trei mărimi: P, V, şi T, care formează parametrii de stare ai gazului respectiv.

Relaţiile matematice care stabilesc variaţia acestora sînt cu-

noscute sub numele de legile gazelor.

Astfel, interdependenţa între cele trei mărimi este redată de legea generală a gazelor :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T} = \text{constant} \qquad (15)$$

Relaţia (15) permite calcularea volumului, presiunii sau a temperaturii unei mase date de gaz (sau amestec gazos) la trecerea din starea normală sau standard într-o stare dată şi invers.

Inlocuind V cu raportul m/ρ se obţine relaţia de variaţie a densităţii gazului cu presiunea şi temperatura:

$$P_0/T_0 \cdot \rho_0 = P/T \cdot \rho \qquad (16)$$

sau

$$\rho = \rho_0 \cdot P(T_0/T), \qquad (17)$$

respectiv pentru amestecul de gaze:

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_0 \cdot P(T_0/T) \qquad (18)$$

unde $\bar{\rho}$ şi $\bar{\rho}_0$ sînt densităţile medii ale amestecului gazos în condiţii date şi respectiv standard.

Din relaţia (15) derivă şi relaţiile:

- Volum - temperatură, la presiune constantă (legea lui Gay-Lussac):

$$V_0/T_0 = V/T = \text{constant} \qquad (19)$$

sau

$$V = V_0(1 + \alpha \cdot t) \qquad (20)$$

unde α este 1/273, iar $t = T - 273$, exprimat în °C.

Relaţia (20) arată că:

> la presiune constantă, volumul ocupat de o masă de gaz variază direct proporţional cu temperatura.

- Presiune - temperatură, la volum constant (legea lui Charles):

$$P_0/T_0 = P/T = \text{constant} \qquad (21)$$

sau

$$P = P_0(1 + \alpha \cdot t), \qquad (22)$$

cu $\alpha = 1/273$, iar $t = T - 273$.

Relaţia (22) arată că:

> la volum constant, presiunea unei mase de gaz variază direct proporţional cu temperatura.

- Volum - presiune, la temperatură constantă (legea lui Boyle-

Mariotte):

$$P_0V_0 = P \cdot V = \text{constant}, \qquad (23)$$

conform căreea:

> la temperatură constantă, volumul ocupat de o masă determinată de un gaz (sau un amestec de gaze), variază invers proporţional cu presiunea la care se află gazul respectiv.

Din relaţia (23), foarte uşor se deduce ecuaţia de stare a gazelor perfecte:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (24)$$

unde R - constanta generală a gazelor perfecte, prezintă, în funcţie de unităţile folosite pentru presiune, următoarele valori:

$0{,}08205\ l \cdot atm \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$,
$8{,}31431\ j \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$,
$1{,}98717\ cal \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$ sau
$62.400\ cm^3 \cdot mmHg \cdot grd^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Din relaţia (24) derivă relaţiile:

$$P \cdot V = (m/M)R \cdot T \qquad (25)$$

şi

$$P \cdot V = (V_0/V_m)R \cdot T, \qquad (26)$$

utilizate în determinarea masei molare , volumului sau presiunii unei mase de gaz (sau soluţii gazoase) la o anumită temperatură şi altele.

De asemenea, relaţia (24) permite calcularea unuia dintre paramatrii de stare a unui sistem gazos în care intervine o modificare a numărului de moli de gaz:

$$\Delta P \cdot V = \Delta nRT. \qquad (27)$$

Relaţii de calcul referitoare la soluţii gazoase

Foarte multe aplicaţii de calcul, referitoare la soluţii gazoase, iau în discuţie concentraţia procentuală a unei componente din amestec. Aceasta poate fi exprimată prin unităţi de concentraţie volumetrică (Cv) sau gravimetrică (Cg).

Concentrația volumetrică, Cv_i, a componentei i se calculează prin relația:

$$Cv_i(\%) = \frac{V_i}{V_S} \cdot 100 \qquad (28)$$

unde V_i și V_S reprezintă volumul componentei i și respectiv volumul soluției.

In cazul cînd se cunoaște numai masa, m_i, a componentei i și masa m_S a soluției gazoase, $Cv_i(\%)$ se calculează cu relația:

$$Cv_i(\%) = \frac{m_i \cdot M \cdot 100}{m_S \cdot M_i}, \qquad (29)$$

iar cînd, în aplicații, se prezintă fracția molară X_i, $Cv_i(\%)$ se calculează cu relația:

$$Cv_i(\%) = 100 \cdot X_i \qquad (30)$$

Din cele trei relații (28), (29) și (30) rezultă o relație secvențională sub forma unui șir de trei rapoarte egale:

$$Cv_i(\%) = 100 \cdot (V_i/V_S) = 100 \cdot m_i \cdot M/(m_S M_i) = 100 X_i \qquad (31)$$

In mod asemănător, concentrația gravimetrică, $Cg_i(\%)$ a componentei i, poate fi calculată ca o funcție de masele m_i și m_S, de volumele V_i și V_S sau de fracția molară X_i, cînd se obține, de asemenea, un șir de trei rapoarte egale:

$$Cg_i(\%) = 100(m_i/m_S) = 100 V_i M_i/(V_S M) = 100 X_i M_i/M \qquad (32)$$

Din relațiile (31) și (32) se deduce ușor relația de transformare reciprocă a celor două unități de concentrație:

$$Cg_i M = Cv_i M_i \qquad (33)$$

Relația (33) permite conversia directă a concentrației gravimetrice a unei componente i dintr-un sistem gazos în concentrația sa volumetrică și invers.

Cu ajutorul relațiilor (31), (32) și (33), în funcție de mărimile date, se pot deduce relații de calcul sub forma șirurilor de rapoarte egale pentru determinarea altor mărimi caracteristice sistemului gazos respectiv.

Astfel, pentru masa amestecului gazos, m_S, se obține relația secvențională:

$$m_S = \sum_{i=1}^{n} m_i = \sum_{i=1}^{n} n_i M_i = \frac{1}{V_m} \cdot \sum_{i=1}^{n} V_{io} \cdot M_i = \frac{V_{So}}{100 V_m} \cdot \sum_{i=1}^{n} Cv_i M_i = \frac{V_{So} M}{100} \cdot \sum_{i=1}^{n} Cg_i \qquad (34)$$

din care derivă o relaţie asemănătoare relaţiei (33):

$$\sum_{i=1}^{n} Cv_i M_i = M \cdot \sum_{i=1}^{n} Cg_i \qquad (35)$$

Astfel de relaţii de rapoarte egale se pot deduce şi pentru alte mărimi caracteristice sistemelor gazoase multicomponente:

- Masa unei componente m_i,

$$m_i = \frac{Cg_i m_S}{100} = \frac{Cg_i M V_S^o}{100} = \frac{Cv_i M_i V_S^o}{100 V_m} = \frac{Cv_i m_S M_i}{100 M} = \frac{X_i M_i V_S^o}{V_m} \qquad (36)$$

- Masa molară medie, M,

$$M = \sum_{i=1}^{n} X_i M_i = \sum_{i=1}^{n} Cv_i M_i / 100 = \frac{Cv_i M_i}{Cg_i} = \frac{100 X_i M_i}{Cg_i} = \frac{\sum_{i=1}^{n} Cv_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} Cg_i} = \frac{Cv_i m_S M_i}{100 m_i} \qquad (37)$$

- Volumul amestecului de gaze, V_S,

$$V_S = \sum_{i=1}^{n} V_i = 100 V_i / Cv_i = \frac{100 V_i M_i}{Cg_i M} = \frac{V_i M_i m_S}{m_i \cdot M} = V_i X_i \qquad (38)$$

- Volumul unei componente, V_i,

$$V_i = \frac{Cv_i V_S}{100} = \frac{Cg_i M V_S}{100 M_i} = \frac{m_i V_S M}{m_S \cdot M_i} = X_i V_S \qquad (39)$$

- Densitatea medie a amestecului în condiţii normale, ρ_o ,

$$\rho_o = M / V_m = \frac{1}{V_m} \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i M_i = \frac{Cv_i M_i}{Cg_i V_m} = \frac{1}{V_m} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{Cv_i M_i}{Cg_i} = \frac{1}{V_m} \sum_{i=1}^{n} X_i M_i \qquad (40)$$

- Densiatea medie a amestecului în condiţii date, ρ

$$\rho = \frac{m_S}{V_S} = \frac{1}{V_S} \sum_{i=1}^{n} m_i = \frac{1}{V_S} \sum_{i=1}^{n} n_i M_i = \frac{1}{V_S V_m} \cdot \sum_{i=1}^{n} V_i^o M_i = \frac{V_S^o}{100 V_m V_S} \cdot \sum_{i=1}^{n} Cv_i M_i =$$

$$= \frac{M V_S^o}{100 V_m V_S} \cdot \sum_{i=1}^{n} Cg_i = \frac{V_S^o}{V_m V_S} \sum_{i=1}^{n} X_i M_i = \frac{M V_S^o}{V_m V_S} \quad \text{etc.} \qquad (41)$$

BIBLIOGRAFIE

1. Margareta Tomescu şi Lucia Ciohotaru, "Aplicaţii de calcul chimic pentru ingineri", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.
2. F. Urseanu, C. Tărăbăşeanu-Mihăilă şi G. Bogza, "Probleme de chimie şi tehnologie chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
3. S.D. Beskov, "Calcule tehnico-chimice"(tr. din lb. rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
4. M. Iuşuţ, "Probleme de chimie generală şi anorganică" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
5. I. Roşca, Ei. Ştefancu şi M. Palamaru, "Exerciţii şi probleme de chimie anorganică", Rotaprint, I.P.Iaşi, 1980.
6. E.Sa.iuc şi L.Bosnea, "Lucrări practice şi exerciţii de chimia nemetalelor", Rotaprint, I.P.Iaşi, 1985.
7. A. Ianu, A. Cerbu, A. Dinescu şi F. Barca, "Calcule şi probleme în practica chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964.
8. X X X, "Calcule şi probleme de chimie - fizică", vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1962.
9. L.M. Rezniţki, L.A. Vernikov, "Zadaci i uprajnenija po nearganiceskaija himii", Izd. Universiteta Maskva, 1976.
10. B.G. Buianovski şi T.A. Zolotarevoi, "Polskie himiceskie olimpiadî", Izd. Mir., Maskva, 1980.
11. C.N. Saviţki şi N.P. Tverdovschi, "Sbornik zadaci i uprajnenii po nearganiceskaija himii", Izd. Vîşşaija şcola, Maskva, 1981.
12. Medelea Teodor, "Probleme de chimie rezolvate" Societatea de ştiinţe fizice şi chimice din R.S.R., Bucureşti, 1978.
13. V.T. Mărculeţiu, Ligia Stoica şi Irina Constantinescu, "Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
14. M. Aneruh şi R. Cimpoia, "Probleme de chimie pentru concurs", Societatea de ştiinţe fizice şi chimice din R.S.R., Bucureşti, 1978.
15. P. Budrugeac, "Probleme de chimie", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986.
16. C.F. Pavlov, P.G. Romancov şi A.A. Noskov, "Procese şi Aparate în Ingineria Chimică", Ed.Tehnică, Bucureşti,1988.

17. N.Calu, I.Berdan, "Lucrări practice de chimie anorganică", I.P.Iaşi Rotaprint, Partea a I-a 1975 şi Partea a II-a 1977.
18. A.Baciu, C.Baciu, "Tehnica lucrărilor de laborator de chimie organică, Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
19. E.Beral, M.Zapan, "Chimie anorganică", Ed.Tehnică, Buc.,1977.
20. E.Beral, M.Zapan, "Chimie organică", Ed.Tehnică, Buc., 1973.
21. I.Cosma, N.Cosma, "Probleme şi exerciţii de chimie organică pentru licee", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1974.
22. V.Croitoru, D.A.Constantinescu, "Aplicaţii şi probleme de chimie analitică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1979.
23. I.Cuculescu, O.Stănăşilă, V.Brînzănescu, C.Ionescu-Bucur, I.M.Popescu, C.Cristescu, F.Cornea, I.Baciu, C.Podină, "Culegere de probleme pentru admiterea în învăţămîntul superior", Ed.Stiinţifică şi Enciclopedică, Buc., 1984.
24. C.Floarea, G.Jinescu, P.Vasilescu, C.Balaban, R.Dima, "Operaţii şi utilaje în industria chimică - probleme" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
25. I.Ionescu, St,Ilie, L.Cojocaru, T.Nedelea, "Aplicaţii şi probleme de chimie pentru treapta a II-a de liceu". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
26. O.Landauer, D.Geană, O.Iulian, "Probleme de chimie fizică", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
27. C.Luca, "Chimie analitică şi analiză instrumentală", vol.I şi II, Litografia Invăţămîntului, Bucureşti, 1980.
28. V.Magearu, "Chimie analitică, exerciţii şi probleme cu caracter programat", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
29. C.D.Neniţescu, "Chimie generală", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
30. C.Panait, C.Gheorghiu, M.Sava, "Tipuri de reacţii în chimia anorganică - manual pentru licee industriale cu profil de chimie, clasa a XI-a", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
31. Revista de fizică şi chimie. Societatea de Stiinţe Fizice şi Chimice din R.S.R., Bucureşti, 1975 - 1988.
32. P.Pascal, "Nouveau traité de chimie minerale", vol.I, vol.VI, VIII, X, XI, XIII, XVI, Masson, Editeurs, Paris 1956 - 1960.

33. G.Brauer, "Handbook of Preparative: anorganic chemistry", vol.1, Academic Press, New York, London, 1965.
34. N.G.Klimcinikov, "Manual de sinteză anorganică"(tr. din lb.rusă), Ed.Tehnică, Bucureşti, 1955.
35. C.Gheorghiu, "Aspecte noi în sinteza anorganică", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
36. R.Ripan, I.Ceteanu, "Manual de lucrări practice de chimie anorganică,vol.I, Metaloizi", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1961.
37. S.I.Semişin, "Lucrări practice de chimie generală"(tr. din lb.rusă), Ed.Tehnică, Bucureşti, 1958.
38. G,Morr, "Practical Inorganic chemistry", London, 1972.
39. Basolo F-Pearson R.G. , "Mehanism of Inorganic Reaction", New York, 1953.
40. Taube, "Progress in Inorganic chemistry and Radiochemistry", New York, 1959.
41. F.Audrieth şi J.Kleinberg, "Non-aqueous solvents Wiley", New York , 1953.
42. Ed.M.F. Lappert, "Revelopements in Inorganic Polimer" Chemistry, 1962.
43. Brescia Frank, Fundamentals of Chemistry vol.II, New York, 1966.
44. I.Roşca, E.Stefancu, N.Foca, M.Palamaru, "Lucrări de laborator de chimie elementară şi combinaţii chimice, Lit. I.P.Iaşi, 1984.
45. L.Pauling, "Chimie generală", Ed.Stiinţifică, Bucureşti, 1972.
46. D.Negoiu, "Tratat de chimie anorganică", vol.I şi II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
47. G.C.Constantinescu, M.Negoiu, C.Constantinescu, "Chimie anorganică", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1986.
48. L.Oniciu, E.Grünwald, "Galvanotehnica", Ed.Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
49. L.Antropov, "Electrochimie théoretique" , Ed.Mir Moscou,1979.
50. D.Radu, Revista de Chimie, 38(9) 783 (1987).
51. Gh.Surpăţeanu, "Bazele teoretice ale reactivităţii chimice", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1982.
52. A. Julg, "Chimie cuantică", Ed.Stiinţifică, Bucureşti, 1971.
53. V.E.Sahini, M.Hillebrand, "Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii", Ed.Acad. R.S.R., Bucureşti, 1985.

54. L.Brîndus, "Determinarea şi aplicaţiile parametrilor de ecranare atomică", Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1985.
55. J.Hinze, H.H.Jaffe, J.Am.Chem. Soc. 84, 1962, p.540.
56. R.S.Mulliken, J.Chem Phys, 2,(1934) p.782 şi 3,(1935) p.573.
57. A.L.Allred, E.G.Rochow, I.Inorganic Nuclear Chem, 5(1958), p.264.
58. M.Haissinsky , I. Phys. Rodium., 7(1946), p.7.
59. H.A.Skinner, Trans Faraday Soc., 41(1945), p.645.
60. W.Gordy, I. Chem, Phys, 14(1946), p.305.
61. W.Gordy, Phys Rew, 6961946), p.604.
62. K.S.Pitzer, I.Am. Chem. Soc. 70, (1948), p.2140.
63. M.L.Huggins, I. Am. Chem. Soc. 75 (1953), p. 4123.
64. R.F.Brown, 83 (1961), p.36.
65. I.Hinze, H.H.Jaffe, I.Phys Chem., 67 (1963), p.1501.
66. I.Hinze, M.A. Whitehead, H.H.Jaffe, I.Am. Chem. Soc., 84(1962) p.540.
67. K.Siegbahn şi colab. "ESCA" applied to free molec., 85, (1963) 148, Pli.North Holland, Amsterdam, 1969.
68. R.T.Sanderson, "Chemical Bands and Bond. Energy" Academic Press, New York, 1978
69. L.Pauling, I.Am. Chem. Soc., 54 (1972), p.3570.
70. J.M.Dereppe şi colab., Ind.Chim.,Belg., 38, (1973) p.247.
71. R.Nordbug şi colab., Arkiv, für Kemi, 28 (1967), p.257.